

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
Факультет електроніки
Кафедра мікроелектроніки

«На правах рукопису»
УДК _____

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

(підпис)

(ініціали, прізвище)

“ ____ ” _____ 20__ р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 153 Мікро- та наносистемна техніка

на тему: кремнієві тонкоплівкові фотоелектричні перетворювачі

Виконав: студент 2 курсу, групи ДП-81мп

Денисюк Павло Віталійович

(підпис)

Науковий керівник Осінський В.І., проф., д. т. н.

(підпис)

Консультант з нормоконтролю проф., к.т.н., доц. Орлов А.Т.

(підпис)

Консультант з інформаційних питань доц., к.т.н. Діденко Ю.В.

Рецензент _____
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент _____
(підпис)

Київ – 2019 року

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація налічує 72 сторінки, 5 розділів, 16 ілюстрацій, 24 таблиці та 66 джерел за переліком посилань.

Актуальність теми.

З кожним роком кількість викопних ресурсів неухильно зменшується, що змушує людство шукати інші шляхи задоволення енергетичних потреб, що зростають з кожним днем. У зв'язку з цим доля сонячних елементів на ринку збільшується, все більше країн інвестують в цю галузь і в альтернативну енергетику в цілому, пропонуючи своїм громадянам субсидії або пільги за встановлення у домогосподарствах або підприємствах сонячні панелі, або ж діючи від зворотного – шляхом збільшення податків на «брудне» та неекологічне виробництво. Але проблема великої вартості фотоелектричних перетворювачів все ще залишається актуальною. Одним з методів зниження вартості є розробка тонкоплівкових сонячних елементів, які потребують в рази менше сировини – дорогоцінного кремнію, та можуть бути встановлені на скляні фасади, вікна або навіть автомобілі, що робить їх прекрасним рішенням для електростанцій з низькою вартістю встановлення.

Об'єктом дослідження є тонкоплівкові кремнієві сонячні елементи, а предметом дослідження – їх структурні та фотоелектричні характеристики.

Практичне значення одержаних результатів: доведення ефективності та перспективності тонкоплівкової технології для впровадження в масове виробництво.

Ключові слова: сонячні елементи, фотоперетворювачі, тонкі плівки кремнію, ефективність сонячних елементів.

ABSTRACT

The master's work presented on 72 pages consists of 5 parts, 16 figures, 24 tables and 66 sources in the list of references.

Actuality of theme.

Every year the amount of fossil resources is steadily decreasing, forcing mankind to look for other ways to meet the growing energy needs every day. In this regard, the share of solar cells on the market is increasing, more and more countries are investing in this industry and in alternative energy as a whole, offering subsidies or benefits to their citizens for installing solar panels in households or businesses, or acting from the opposite - by increasing taxes for traditional energy technologies usage. But the problem of the high cost of photovoltaic converters is still a pressing issue. One way to reduce the cost is to develop thin-film solar cells that need at times less raw material - precious silicon, and can be installed on glass facades, windows or even cars, making them a great solution for low-cost power plants.

The object of study is thin-film silicon solar cells, and the object of study is their structural and photoelectric characteristics.

Practical importance of the obtained results: proving the efficiency and great prospects of thin-film technology for implementation into mass market.

Keywords: solar cells, photovoltaics, thin silicon films, solar cell efficiency.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК	УМОВНИХ	ПОЗНАЧЕНЬ,	СКОРОЧЕНЬ	ТА
ТЕРМІНІВ.....				5
ВСТУП.....				6
1.	СУЧАСНІ	ТЕНДЕНЦІЇ	ТА	ПЕРСПЕКТИВИ
ЕНЕРГЕТИКИ.....				8
1.1		Проблематика		енергетичної
галузі.....				8
1.2	Розвиток	фотовольтаїки.....		10
1.3	Переваги	тонкоплівкової	технології	та останні
розробки.....				13
2.	КЛАСИФІКАЦІЯ	ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ	ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ	ЕНЕРГІЇ.....
				17
3.	ОСНОВНІ	МЕТОДИ	ОТРИМАННЯ	ТОНКОПЛІВКОВИХ
ФОТОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ.....				20
3.1	Метод	імпульсного		лазерного
осадження.....				24
3.2		Метод		іонного
розпилення.....				25
3.3	Метод	реактивного		магнетронного
розпилення.....				28
3.4	Метод	хімічного		газофазного
осадження.....				29
3.5	Метод	розкладу	силану	в магнетронній
камері.....				42
3.6	Різновиди	плівок кремнію та НІТ-структура.....		44
4.	ДОСЛІДЖЕННЯ	ХАРАКТЕРИСТИК	ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ	ЗРАЗКІВ
ТОНКОПЛІВКОВИХ	ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ	ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ.....		54
4.1	Технологія	виготовлення експериментальних зразків.....		54
4.2	Дослідження	виготовлених зразків.....		56

5. РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ.....	59
5.1 Опис ідеї проекту.....	59
5.2 Технологічний аудит ідеї проекту.....	60
5.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту.....	60
5.4 Розроблення ринкової стратегії проекту.....	63
5.5 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту.....	64
ВИСНОВКИ.....	66
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	67

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ ТА ТЕРМІНІВ

СЕ – сонячний елемент

ФЕП – фотоелектричний перетворювач

α -Si – аморфний кремній

nc-Si – нанокристалічний кремній

μ c-Si – мікрокристалічний кремній

ІЛО – імпульсне лазерне осадження

CVD – хімічне осадження з газової фази

PECVD – плазмо-хімічне осадження з газової фази (plasma-enhanced chemical vapor deposition)

EBEP CVD – осадження з газової фази з використанням прискорених електронів для збудження плазми (electron-beam-excited plasma-assisted chemical vapor deposition)

FF – коефіцієнт заповнення (fill factor)

U_{xx} – напруга холостого ходу

$I_{kз}$ – струм короткого замикання

ККД – коефіцієнт корисної дії

ВСТУП

На початку XXI століття перед людством постала необхідність рішення майбутніх проблем, що пов'язані з вірогідністю вичерпання традиційних викопних енергетичних джерел та погіршенням екологічного стану планети. В багатьох країнах чимало зусиль зосереджено на розробці систем на основі відновлюваних енергоносіїв, у тому числі й енергії Сонця, яке забезпечує Землю величезною кількістю енергії, котра перевищує потреби людства в десятки, а то і сотні разів. Але використання цього джерела ускладняється тим, що сонячне випромінювання на нашій планеті представляє собою значною мірою розсіяний невеликий потік енергії. Тому задля максимізації застосування енергії сонця необхідно забезпечити значну ефективність його використання за рахунок винайдення нових технологій і методів поглинання більшої кількості випромінювання нашої зірки та на порядок покращити економічні характеристики нині існуючих сонячних елементів.

Як відомо, більшість комірок сучасних серійних фотомодулів виготовляють з монокристалічного (с-Si) або полікристалічного (mc-Si) кремнію. На сьогодні такі елементи займають близько 90% ринку, причому їх долі співвідносяться відповідно як 1/3:2/3.

Тому перспективним підходом до рішення проблеми виготовлення недорогих фотоперетворювачів була розробка технології тонкоплівкових фотоелектричних перетворювачів (ФЕП), які, на відміну від об'ємних сонячних елементів, можуть бути нанесені не тільки на дах, а й на бокові поверхні, скляні фасади будівель, вікна, навіть дахи автомобілів, тобто ця технологія орієнтована на електростанції з низькою вартістю встановлення або на використання в якості додаткових джерел енергії за умов інтеграції при будівництві та конструюванні. Додатковим фактором є те, що на виготовлення плівки витрачається набагато менше сировини, тобто найбільш дорогого технічного кремнію. Варто враховувати й те, що тонкоплівкові ФЕП поглинають розсіяне та слабке сонячне випромінювання набагато ефективніше, аніж об'ємні кристалічні зразки, тобто їх використання в місцевостях з

похмури́м клі́матом або туманом, вели́кою кількі́стю пи́лу або інших часток є більш рентабельним, хоча й для них потрі́бна більша площа.

Промисло́ве ви́робництво тонкоплі́вкових фотоелеме́нтів зростає щороку значними темпами. Більшу частину світового об'єму ринку займають сонячні елементи на основі α -Si (близько 80%). На другому місці CdTe (близько 18%).

Для синтезу тонких плівок використовуються хімічні, фізичні та фізико-хімічні методи їх отримання.

1. СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ ТА ПЕРСПЕКТИВИ СОНЯЧНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ

Характерною рисою технічної діяльності людини в другій половині ХХ – на початку ХХІ століть являється швидке зростання енергоспоживання. За прогнозами [1], [2] потреби людства в енергії порівняно з існуючим рівнем (близько 13 ТВт) подвоюються (приблизно до 30 ТВт), а до кінця століття навіть потроюються (більше 46 ТВт). Це пов'язано, по-перше, зі зростанням світової економіки в цілому і, звісно, значним економічним стрибком країн з великим населенням. По-друге, має місце помітне зростання населення планети.

1.1 Проблематика енергетичної галузі

Виробництво енергії до теперішнього часу зростало в основному за рахунок використання викопних джерел – нафти, природного газу, вугілля, ядерного палива. Проте задовольнити подальше зростання енергоспоживання тільки за рахунок використання таких джерел неможливо.

У той же час кількість традиційних енергоносіїв зменшується через те, що корисні копалини та синтезоване ядерне паливо є вичерпними. Тому, незважаючи на неточність прогнозів щодо світового видобутку нафти, більшість експертів впевнені, що подальше збільшення глобальним потреб в енергії вичерпає традиційні запаси традиційних енергоносіїв до середини цього століття. Технічний прогрес, відкриття та освоєння нових важкодоступних родовищ (глибоководних або полярних) тільки посувають момент вичерпання ресурсів, до того ж, такі способи їх видобутку потребуватимуть більше витрат. І навіть якщо запаси енергоносіїв не будуть використані повністю, то актуальною стане проблема їх дефіциту та різкого зростання їхньої вартості. На жаль, запаси урану теж обмежені, тому ядерна енергетика не може повноцінно замінити нафтові та вугільні ресурси. До того ж, мирний атом потребує великої акуратності та значних витрат на утилізацію відпрацьованих енергоносіїв.

Наступна проблема пов'язана з екологічним забрудненням та підвищенням температури, що в перспективі може спричинити незворотну зміну клімату [3], [4]. На даний момент забруднення атмосфери відбувається внаслідок спалювання

енергоносіїв, розлиття нафти, потрапляння на поверхню радіоактивних елементів. Так, запаси вугілля на сьогоднішній день поки що достатні, але як енергоносіє воно не відповідає сучасним екологічним вимогам. Йде активна розробка «чистих» методів його використання, але це призводить до удорожчання вартості енергії, отриманої таким шляхом.

Необхідність вирішення таких проблем потребує від багатьох країн, передусім від індустріально розвинутих, значних витрат та стрімкого зниження рівня споживання вугільної сировини. В результаті, за оцінками експертів, викопні джерела не зможуть задовольнити зростаючі потреби світової енергетики вже через десяток років.

Таким чином на початку XXI століття перед усією світовою енергетичною галуззю постала необхідність термінової зміни структури джерел використовуваної енергії.

Більшість аналітичних досліджень прогнозують значне (до 30%) збільшення долі нетрадиційних відновлюваних джерел протягом наступних 20-30 років.

За класифікацією ООН (1978 р.) до нетрадиційних та відновлюваних джерел енергії відносять наступні:

- 1) енергія вітру;
- 2) енергія сонця;
- 3) геотермальна енергія (гідротермальні або парогідротермальні джерела);
- 4) енергія морів та океанів – припливи та відпливи, течії, хвилі, температурний градієнт, градієнт солоності;
- 5) низькопотенціальна теплова енергія землі, повітря та води, промислових та побутових стоків;
- 6) енергія потоків води на суші, яка використовується на міні- та мікро-ГЕС – гідроелектростанція потужністю менше 1 МВт;
- 7) торф;
- 8) енергія біомаси, яку отримують із різних відходів: сільськогосподарських, лісного комплексу, комунально-побутових та промислових;

9) енергетичні плантації, до яких відносять сільськогосподарські культури, деревно-чагарникова та трав'яна рослинність.

Щорічно розвинені країни вкладають у розвиток альтернативної енергетики мільярди доларів. На даний момент є чимало різноманітних державних програм підтримки розвитку таких джерел. Але на даний момент відновлювальні джерела енергії поки що не можуть конкурувати з традиційними. Сумарно їх доля у 2018 році склала 7%, але кожного року вона невпинно зростає. Основна причина такої поки що невеликої частки на ринку – економічна – велика вартість такої електроенергії [1].

До того ж всі відновлювані джерела енергії мають певні обмеження, пов'язані з розташуванням, кліматичними умовами або обмеженим потенціалом широкого використання [5].

1.2 Розвиток фотовольтаїки

Одним з найбільш перспективних альтернативних джерел енергії є фотовольтаїка, тобто пряме перетворення сонячної енергії на електричну. Сонце може забезпечити повне задоволення зростаючих енергетичних потреб протягом багатьох років, тому що загальна кількість сонячної енергії, що надходить до нашої планети протягом години, перевищує кількість енергії, яка споживається людством протягом року. Але, незважаючи на значні темпи зростання – між 1992 та 2018 роками спостерігалися майже експоненціальні темпи росту (рис. 1.1), та великі перспективи, об'єм електроенергії, що виробляється на даний момент, доволі малий порівняно з іншими відновлюваними джерелами [6]. Хоча, звісно, за цей час сонячні елементи еволюціонували з дрібних додатків до пристроїв аж до подекуди основного джерела електроенергії. Коли сонячні фотоелектричні системи вперше були визнані перспективними, ряд урядів реалізували програми субсидій з метою економічного стимулювання подальшого розвитку галузі. Протягом перших років зростанню в основному сприяли провідні країни Європи та Японія. Вартість сонячної енергії значно знизилася за рахунок покращення технології та масовості. Проте на сьогодні це все ще найбільш дорогий вид електроенергії. Збільшенню розгортання СЕ сприяли деякі національні програми, як-от «Energiewende» в

Німеччині, «Million Solar Roofs project» в США та п'ятирічний план виробництва енергії в Китаї на 2011 рік [7], власне, з цього року й почалось масове розгортання фотовольтаїки у світі.

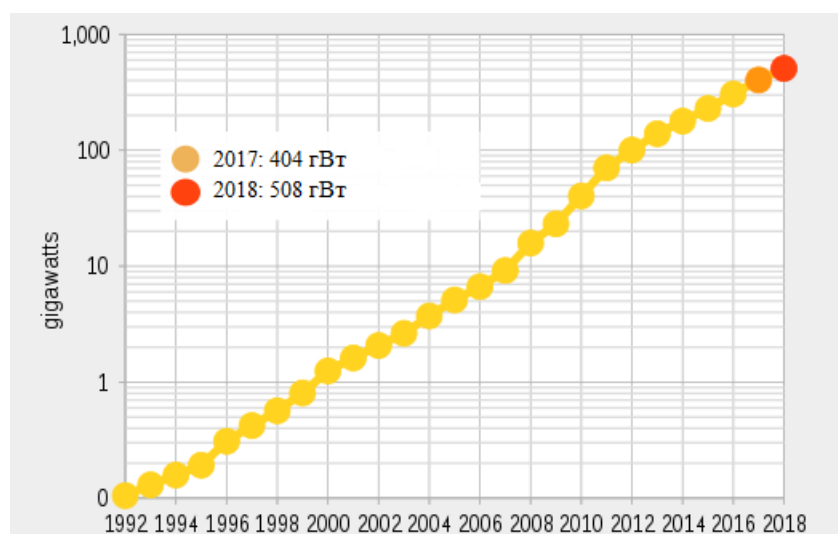


Рис. 1.1. Експоненціальні темпи зростання генерації енергії сонячними елементами

Протягом багатьох років США лідирували за показником зростання кількості встановлених сонячних панелей (загальна потужність у 1996 році становила чималі 77 МВт – більше за будь-яку країну в той час), а головним виробником була Японія. З 2005 вона поступилась місцем Німеччині, яка до 2016 року збільшила обсяг виробленої енергії до 40 ГВт. А в 2015 році першість перейшла до Китаю, тому в 2017 році він став першою країною, що досягла потужності більше 100 ГВт.

У 2017 році фотоелектрична потужність зросла на 95 ГВт, перевищивши показник в 401 ГВт до кінця року, що склало 2.1% всього світового ринку електроенергії. А вже наприкінці 2018 року глобальна світова потужність встановлених СЕ становила близько 512 ГВт, з яких приблизно 35% були комунальними установками, показуючи зростання на 27% порівняно з 2017.

Станом на 2018 рік Азія була регіоном, що демонстрував найбільше зростання – 75% від загального. Тільки на Китай припадало більше половини установлень сонячних елементів. За сукупною потужністю у 2017 році Азія була першою з більш

ніж половиною загальної кількості СЕ, у той час як доля Європи становила 28%, Америки – 19%, а Близького Сходу – 2% [8].

Прогнози зростання фотовольтаїки робити доволі важко, бо існує чимало невизначеностей. Офіційні джерела, як-от Міжнародне агентство з енергетики (МЕА) постійно збільшували свої оцінки на десятиліття, але реально вони все ще далекі від прогнозування фактичного розміщення в кожному передбаченні. За даними Bloomberg New Energy Finance у 2019 році зростання загальної потужності сонячних елементів складе 125 – 141 ГВт, а, отже, загальна потужність становитиме 637 – 653 ГВт до кінця року. МЕА прогнозує зростання потужності світового ринку сонячної фотовольтаїки до 4.7 ТВт в кращому сценарії, з яких більше половини буде розміщено в Китаї та Індії, що робитиме сонячну енергію найбільшим світовим джерелом.

В Україні частка генерації енергії сонячними панелями становить 1.65% від усього ринку, займаючи 52% від усіх джерел альтернативної енергії. Приріст потужності за 2018 рік становив 716 МВт, а за 2019 – приблизно 2033 МВт. Таким чином, маємо загальну потужність сонячних електростанцій, що становила 1388 МВт та 3421 МВт відповідно.

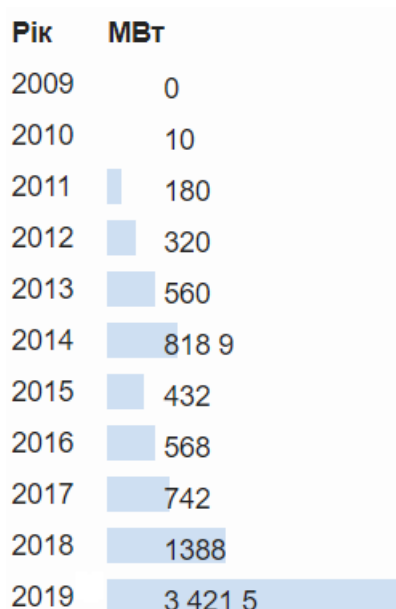


Рис. 1.2. Установлені потужності сонячних електростанцій України за роками

Середня ціна за ват енергії значно знизилась за декілька десятиліть. Так, в 1977 році вона становила приблизно 77 доларів за ват. А вже в серпні 2018 року зафіксовані ціни 0.13 \$/Вт, що майже в 600 разів дешевше. Така тенденція зниження цін розглядалася як доказ підтвердження закону Свонсона (спостереження, подібного до закону Мура), за яким вартість енергії на ват падає на 20% за кожне подвоєння сукупного їх виробництва. Дослідження 2015 року показали падіння цін за кВт приблизно на 10% за рік з 1980 та спрогнозували, що доля сонячної енергії до 2030 року може скласти до 20% від загального споживання.

За даними Міжнародного агентства з відновлюваної енергетики у 2018 році спостерігався тривалий, драматичний спад вартості фотовольтаїчної енергії за рахунок тривалого падіння цін на модулі та фотоелектричні системи, причому середньозважена вартість енергії сонячного випромінювання знизилась до 0.085 \$/кВт, тобто на 13% менше за минулий рік [9].

1.3 Переваги тонкоплівкової технології та останні розробки

Для впевненої конкуренції з викопними джерелами енергії потрібно і надалі знижувати собівартість виробництва сонячних панелей. А для цього необхідно розробити ефективні та дешеві технології та конструкції фотоелектричних перетворювачів. Однією з таких є розробка технології тонкоплівкових сонячних елементів на основі аморфного гідрогенізованого, монокристалічного, мікро- або нанокристалічного кремнію.

Ціна виробленої енергії в першу чергу визначається вартістю матеріалу, з якого виготовлений сонячний елемент, а також витратами технологічного процесу його виробництва. Основним матеріалом для виготовлення сонячних елементів в наш час є кристалічний кремній, бо він в цілому являється головним матеріалом всієї твердотільної електроніки, тому його виробництво налагоджено бездоганно.

Основним недоліком фотоперетворювачів, виготовлених з кристалічного кремнію, є їх чимала вартість, адже приблизно половина витрат йде на виробництво підкладки. При виготовленні сонячних елементів даного виду використовують високоякісну сировину, виробництво якої зараз є дуже енерговитратним. Також значні втрати кремнію внаслідок його обробки та різки. Так як монокристалічний та

полікристалічний кремній – це непрямозонні напівпровідники, до того ж їх коефіцієнт поглинання невеликий, задля ефективного поглинання сонячного світла товщина фотоелектричних перетворювачів, що виготовляються з них, має становити сотні мікрон, а це призводить до значних витрат самого кремнію та спричиняє високу вартість таких сонячних елементів.

Отже, перспективним є створення тонкоплівкових ФЕП замість аналогів на кристалічному кремнії, адже ця технологія має більші потенційні можливості для зниження вартості сонячних елементів, до того ж темпи зниження вартості виробництва значно вищі, аніж у вищеописаних аналогів.

Крім того, тонкоплівкова технологія може бути застосована в сценаріях, обмежених або недоступних за умови використанні кристалічних напівпровідників, наприклад, створення напівпрозорих (для прикрашання будівель, вбудова у скляні фасади або вікна) або гнучких (створення напівпровідникових структур на гнучких підкладках; такі структури мають малу вагу, монтуються на будь-якій поверхні та можуть бути використані для виготовлення сумок, чохлів, вбудовуватися в одяг і т. д. Також можуть бути створені структури на дуже великих площах.

Наприкінці 2010 року вчені з Інституту мікроінженерії м. Невшатль, Швейцарія, запропонували виготовляти кремнієві тонкоплівкові СЕ із прозорими передніми електродами за допомогою нанолітографії в ультрафіолеті на скляних підкладках. Завдяки включенню найбільш сучасних нанотекстурованих оксидів цинку, відомих своїми винятковими властивостями поглинання світла, була досягнута ефективність 12% [10]. Також в цьому ж інституті була розроблена технологія нанесення випадкових пірамідальних структур на квадратній основі на межі повітря та скла тонкоплівкового кремнієвого СЕ як ефективна альтернатива антивідбивальним покриттям для мінімізації втрат енергії. Цей етап обробки може бути здійснений після виготовлення модулів і одночасно підсилює захоплення та проходження світла в аморфних сонячних елементах, що в результаті спричиняє посилення струму на 5% та збільшує ККД для тандемної комірки до 13% [11].

В інституті розширених досліджень LG Electronics в 2013 році запропонували структури фотоелектричних елементів з трьох компонентів для максимізації

використання сонячного спектру. Для цього були розроблені внутрішні шари ZnO:Al з високим коефіцієнтом проходження світла. Крім того, нові легуючі шари, як-от мікрокристалічний оксид кремнію n-типу $\mu\text{-SiO}_x\text{:H}$, що має дуже низький показник заломлення, і мікрокристалічний оксид кремнію p-типу з широкою забороненою зоною були успішно застосовані в якості оптичного відбивача та віконного шару відповідно. Також важливими факторами осадження гідрогенізованого аморфного кремнію у верхній частині (a-Si:H), гідрогенізованого аморфного кремнію-германію (a-SiGe:H) або гідрогенізованого мікрокристалічного кремнію ($\mu\text{-Si:H}$) у середній частині та мікрокристалічного кремнію ($\mu\text{-Si:H}$) у нижній частині були тонкоплівкові методи контролю якості. Завдяки цьому було досягнуто ККД 16.1% в стеці $\text{a-Si:H} / \text{a-SiGe:H} / \mu\text{-Si:H}$ та стабільну ефективність 13.4% у складі $\text{a-Si:H} / \mu\text{-Si:H} / \mu\text{-Si:H}$ для невеликої площі СЕ з трьома панелями 1 см x 1 см [12].

В 2016 році в Дослідницькому центрі фотовольтаїки Національного інституту передових промислових наук і технологій Японії за підтримки Асоціації досліджень технологій фотоелектричної генерації електроенергії (PVTEC) та Нової організації розвитку енергетичних та промислових технологій (NEDO) були розроблені високоефективні тонкоплівкові сонячні елементи з потрійним переходом $\text{a-Si:H} / \mu\text{-Si:H} / \mu\text{-Si:H}$, вирощені з додаванням нелегованого гідрогенізованого аморфного кремнію (a-si:H) методом тріодного PECVD на підкладці з текстурою сот, що допомогло підвищити коефіцієнт поглинання світла. Стабільна ефективність в 14.04% була досягнута для сонячної панелі з потрійним переходом $\text{a-Si:H} / \mu\text{-Si:H} / \mu\text{-Si:H}$, а світлова деградація склала 4% [13].

У тому ж 2016 році в Інституті сонячних енергетичних систем ім. Фраунгофера (ISE), Германія, вдалося підвищити ефективність СЕ до 21.1%. Для цього за допомогою нанодрукованої літографії (NIL) та плазмового травлення були створені дифракційні задні ґратки з періодом 1 мкм, що електрично відокремлювалися від сонячного елемента тонким шаром діелектричної пасивації, цим самим створюючи електрично рівну, але оптично шорстку поверхню, значно покращивши захоплення світла з інфрачервоного спектру [14].

В 2017 році вчені з KANEKA Corporation (Японія) змогли досягти ККД 26% для кремнієвого тонкоплівкового елемента з та гребінчастим зворотним контактом з гетеропереходом (HJ-IBC) на виготовленій методом Чохральського підкладці [15].

Ефективна конструкція для уловлювання світла на передній панелі кремнієвого тонкоплівкового сонячного елемента показана в статті [16]. Швидкість уловлювання світла значно підвищується за рахунок додавання наночастинок алюмінію в антибліковий шар нітриду кремнію. Можливість захоплення світла таких структур проаналізована методом скінченної різниці часу для довжин хвиль від 400 до 1100 нм. Результат показує, що структурні параметри, пов'язані з масивами наночастинок алюмінію, як-от радіуси частинок і межі між сусідніми частинками відіграють дуже важливу роль у проектуванні сонячної комірки для збільшення ефективності уловлювання світла. Детальніший порівняльний аналіз виправдав ефективність такого підходу при порівнянні результатів із результатами для часто використовуваних масивів наночастинок срібла на передній поверхні елементів. А отже алюмінієві наночастинки пропонують широкосмугове поглинання світла фотовольтаїчною коміркою через зниженні відбивання світла, поверхневе збудження плазмонів та значне покращення ближнього поля.

Так, у статті [17] за допомогою точних чисельних моделювань продемонстровано можливість гнучких тонкоплівкових сонячних елементів, що складаються з кристалічного кремнію, досягти коефіцієнта корисної дії в 31%. Оптимізована фотонна кристалічна архітектура складається з клітинок товщиною 15 мкм, що мають візерунки перевернутих мікропірамід та інтервал решітки порівнянний із довжиною хвилі близького ІЧ-спектру. Це дозволяє захоплювати та поглинати світло, що спричинене сильною інтерференцією хвиль. На відміну від попередніх конструкцій фотонних кристалів, фотогенерований потік носіїв заряду направляється на сітку гребінчастих задніх контактів з оптимізованою геометрією для мінімізації рекомбінаційних втрат, спричинених ефектом Оже через бічний потік струму. Також було показано, що поля передньої та задньої поверхонь забезпечуються оптимізованими легуючими профілями Гауса, відіграючи важливу роль у посиленні пасивації поверхні. Ретельно описані падіння ефективності

перетворення потужності у випадку коли поверхневі швидкості рекомбінації перевищують 100 см/с, а легуючі профілі відхиляються від встановлених значень. Отримання таких точних результатів стало можливим за рахунок точного чисельного моделювання хвильових рівнянь Максвелла для розповсюдження світла по всій архітектурі комірок та найсучаснішою моделлю транспортування носіїв заряду та Оже-рекомбінації.

Висновки. Отже, технології не стоять на місці, а тому впродовж останніх років спостерігалось помітне підвищення ефективності сонячних елементів, в тому числі й на основі тонких плівок, а також паралельне здешевлення технологій, і, відповідно до цього, відбувалося збільшення їх частки на ринку. З подальшим збереженням такої тенденції та ростом населення Землі та планомірним зростанням потреб у дешевій та «зеленій» енергії, за прогнозами, генерація сонячної енергії може стати провідною на ринку вже до середини століття. Також можливе суміщення перетворення сонячного випромінювання не тільки напряму на електричний струм, а й у тепло, механічну роботу і врешті решт на електрику. Наприклад, промислові геліоустановки з концентраторами, турбінами або двигунами Стірлінга дозволяють отримувати ефективність більшу за 31%.

2. КЛАСИФІКАЦІЯ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ЕНЕРГІЇ

Сонячні елементи можна розділити на елементи без концентрації сонячного випромінювання та з концентрацією випромінювання на малій площі за допомогою оптичних систем. Застосування високоефективних СЕ малої площі з такими оптичними концентраторами у вигляді різноманітних лінз або відбивачів великої площі являється альтернативним шляхом розвитку фотоперетворювачів задля зниження їхньої вартості. У системах з концентраторами дорогі СЕ замінюються відносно дешевими оптичними системами. Мають місце додаткові витрати на систему відслідковування положення сонця та охолодження, але вони компенсуються підвищенням ККД.

За принципом перетворення сонячної енергії в електричну сонячні елементи можна розділити на елементи діодного типу, елементи, в котрих використовується сенсibiliзація органічними барвниками (так звані фотоелектричні комірки) і термофотовольтаїчні перетворювачі.

Термофотовольтаїчне виробництво електроенергії – це перетворення довгохвильового (теплого) випромінювання, котре після розігрівання матеріалу радіатора (емітера) до високої температури (за допомогою концентрованого сонячного випромінювання, спалювання природного газу, бензину, пропану та ін.) перетворюється в електроенергію фотоелементом. Нині ККД подібних систем невисокий (зазвичай не перевищує 5%), але вони можуть працювати цілодобово, наземні СЕ в той же час можуть працювати протягом 40-60% доби в залежності від пори року та географічного розташування.

Для виготовлення сонячних елементів діодного типу застосовуються елементарні напівпровідники (Si, Ge), напівпровідники $A^{III}B^V$ (GaAs), напівпровідники $A^{II}B^{VI}$ (CdS), або ж органічні матеріали.

В залежності від структури використовуваного напівпровідника, сонячні елементи поділяються на СЕ на основі кристалічних, полікристалічних, мікрокристалічних та аморфних матеріалів.

А в залежності від типу використаної технології СЕ діодного типу можуть бути поділені на 3 класи: на основі об'ємних кристалічних підкладок (Si, GaAs, Ge); на основі тонких плівок кристалічного, аморфного та мікрокристалічного кремнію CdTe, $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS), CuInSe_2 (CIS); фотоелектричні комірки, в котрих використовується сенсibilізація барвниками.

Основним матеріалом для виготовлення сонячних елементів в наш час являється кристалічний кремній. На фотовольтаїчному ринку частка СЕ, виготовлених на його основі, становить близько 90%, з котрих приблизно 2/3 становлять елементи з полікристалічного кремнію, а 1/3 – на монокристалічний. Таке широке застосування кристалічного кремнію у фотовольтаїці обумовлено дуже добре розвиненою технологією та можливістю виготовлення на його основі СЕ наземного використання із задовільним співвідношенням ефективності до вартості. Інша частка ринку включає в собі плівкові елементи на основі інших матеріалів, у тому числі близько 7% складають СЕ на основі тонких плівок кремнію.

Сонячні елементи на основі об'ємних моно- або полікристалічних матеріалів характеризується високим ККД, стабільністю, але мають високу вартість.

За тонкоплівкової технології на основі матеріалів з високим коефіцієнтом поглинання, таких як CdTe, $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$, котрі застосовуються у вигляді полікристалічних плівок, аморфний гідрогенізований кремній (a-Si:H) дозволяє значно зменшити витрату та вартість використовуваного матеріалу. Подібна технологія при використуванні таких матеріалів є високоефективною, менш енерговитратною та дешевою. До недоліків таких СЕ можна віднести нижчий ККД та гіршу стабільність параметрів.

Перевагами тонкоплівкових ФЕП на основі a-Si:H є більш висока відпрацьованість технології, відсутність екологічних проблем при виробництві (наприклад, Cd – токсичний матеріал), та використання дорогих матеріалів (у випадку $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$). Крім того, фотоперетворювачі на основі гідрогенізованого кремнію забезпечують вищу ефективність перетворення сонячної енергії при температурах від 40 та в умовах хмарного неба внаслідок особливостей аморфного

кремнію (температурний коефіцієнт та спектральна залежність коефіцієнта поглинання).

Більшість фотовольтаїчних систем являють собою плоскі сонячні перетворювачі, в яких безпосередньо модулі збирають сонячну енергію. Як правило, такі системи статичні, тобто мають фіксовану орієнтацію, але можуть зустрічатися варіанти із системою відслідковування положення сонця.

В загальному випадку фотовольтаїчні системи складаються зі з'єднання модулів – окремих сонячних елементів, які генерують електроенергію, так названого балансу системи (balance-of-system – BoS) – частини фотовольтаїчної системи за виключенням самих СЕ, тобто це дротові з'єднання, опорні конструкції, акумулятори, контролери заряду, мікросхеми контролю, перетворювачі постійної напруги у змінну та ін. Деякі з компонентів не є обов'язковими, наприклад, роль «віртуального акумулятора» може відігравати центральна енергетична система.

До складу фотовольтаїчних систем із концентрацією випромінювання входять системи точного відслідковування Сонця. Причому точність слідування повинна покращуватися зі збільшенням концентрації випромінювання. В такому випадку потребується створення спеціальних опорно-поворотних пристроїв, обладнаних сенсорами положення Сонця та електроприводами. В таких системах бажане примусове охолодження, для чого використовуються радіатори або рідинна система відведення тепла.

3. ОСНОВНІ МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ТОНКОПЛІВКОВИХ ФОТОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ

Основні технологічні етапи виготовлення тонкоплівкових сонячних елементів наступні:

- 1) нанесення активних та проміжних шарів;
- 2) осадження прозорих електродів та антивідбивального покриття;
- 3) текстурування підкладки.

А от послідовність технологічних операцій залежить від конкретної конструкції сонячного елемента. Далі будуть розглянуті методи одержання активних шарів. Структура отриманих кремнієвих плівок може бути різною – від аморфної до мікрокристалічної, завдяки відповідним технологічним параметрам проходячи від фази прото- та нанокристалізації.

Нанокристалічний кремній (nc-Si) представляє собою аморфну матрицю, у якій розподілені мікрокристали, тобто можна назвати цю фазу проміжною між аморфним та мікрокристалічним кремнієм (рис. 3.1). У зв'язку з цим отримання кремнієвих нанокристалічних плівок базується на використаних для отримання аморфного кремнію методах, шляхом дотримання певних технологічних параметрів методу чи шляхом перекристалізації самих аморфних плівок [18].

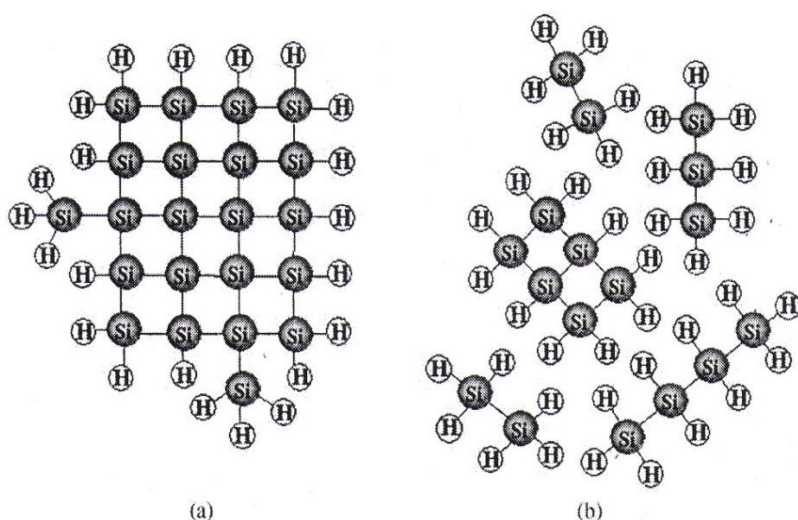


Рис. 3.1. Схематичне зображення нанокристалітів (а) та аморфної матриці nc-Si (б)

До складу комплексної структури $\mu\text{c-Si:H}$ належать мікрокристали, межі їх розділу, аморфна фаза та пори (рис. 3.2).

AFM:

поверхнева шорсткість

TEM:

розмір та форма кристалітів

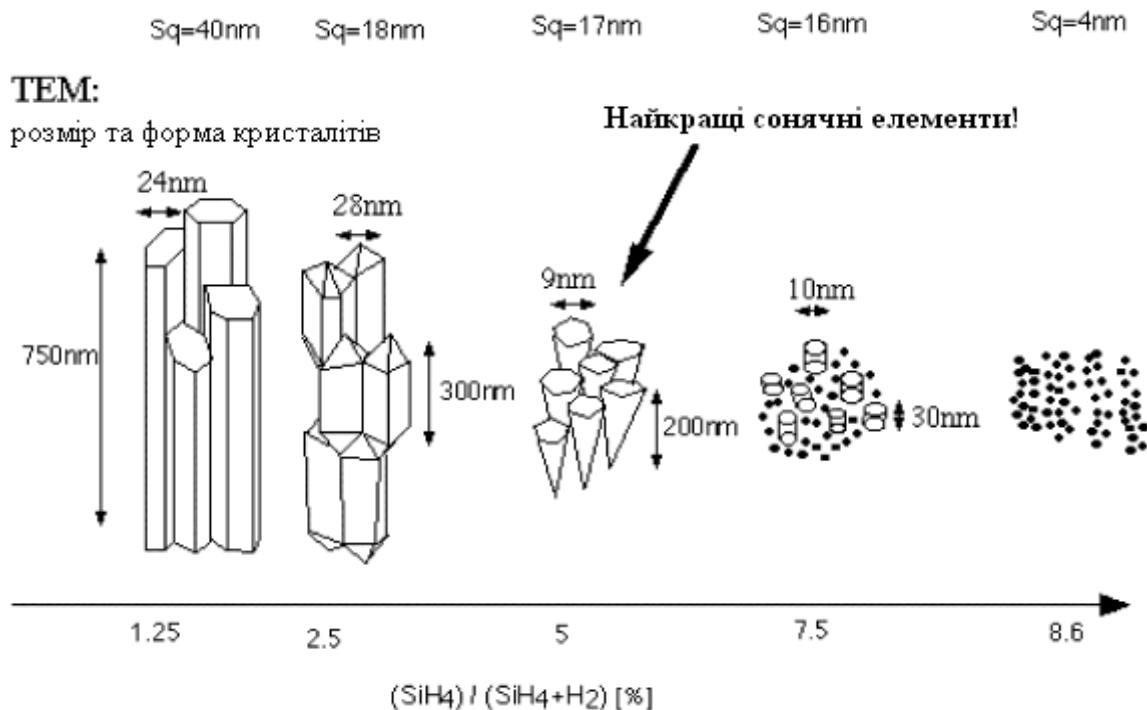


Рис. 3.2. Зображення мікроструктури гідрованого мікрокристалічного кремнію

Вперше мікрокристалічний кремній був отриманий в 1968 р. із застосуванням водневої плазми та методу хімічного транспорту за температури 600 °C. Значне зростання зацікавленості цією технологією відбулося після того як його високолеговані плівки з високою провідністю були застосовані для виготовлення р-і-n структур сонячних елементів. В наш час найбільш поширеним методом отримання плівок $\mu\text{c-Si:H}$ є осадження у плазмі тліючого розряду на частотах від 13,56 до 200 МГц при значному розбавленні моносилану воднем та відносно великій потужності розряду. Властивості мікрокристалічного кремнію дуже сильно залежать від методів отримання та технологічних параметрів осадження. Порівняно з аморфним кремнієм мікрокристалічний має вищу провідність, більшу рухливість носіїв заряду та більший коефіцієнт поглинання в інфрачервоній частині спектру. Також його параметри стабільніші під дією зовнішніх чинників, наприклад, освітленні. А з розвитком технології вже було синтезовано нанокристалічний

кремній, який сумістив у собі гарні електричні властивості та високу стабільність мікрокристалічного кремнію та чудові оптичні властивості аморфного. Порівняння нанокристалічних та аморфних кремнієвих плівок наведено у табл. 3.1.

Табл. 3.1. Деякі параметри плівок, виготовлених з аморфного та нанокристалічного кремнію

Характеристика	Аморфний кремній a-Si	Нанокристалічний кремній nc-Si
Заборонена зона, eV	1.75	1.4 – 2.0
Рухливість дірок, $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$	0.001	0.2
Рухливість електронів, $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$	0.1	40
Фоточутливість ($\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{d}}$)	$7\cdot 10^3$	$5\cdot 10^5$
Деградація фоточутливості з часом	30%	10%

Аморфний кремній на межі початку кристалізації називається протокристалічним. Фактично наявність структури в такому випадку не реєструється, але по зовнішнім проявам можна спостерігати наявність впорядкування аморфної сітки.

Для синтезування тонких плівок кремнію використовують наступні методи:

- фізичні (лазерне, термічне, електронно-променеве випаровування, іонне розпилення);
- хімічні (газофазне осадження);
- фізико-хімічні (розклад силану в магнетронній камері).

3.1 Метод імпульсного лазерного осадження

Метод імпульсного лазерного осадження (ІЛО) полягає у випаровування атомів мішені за допомогою променя лазера та осадженні їх на підкладку після цього (рис. 3.3).

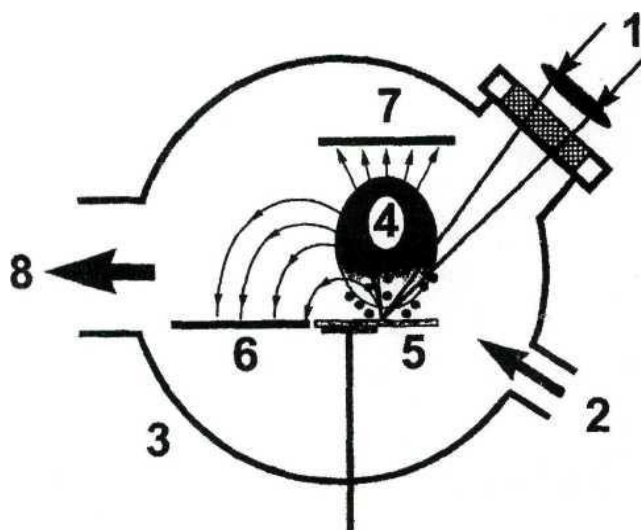


Рис. 3.3. Схематичне зображення установки ІЛО: 1 – лазерне випромінювання; 2 – подача робочого газу; 3 – робоча камера; 4 – ерозійний факел; 5 – мішень; 6, 7 – підкладки; 8 – відведення газу.

Суть метода наступна: лазерний промінь (1) фокусується на мішені (5) з монокристалічного кремнію та формує розігріту плазму частинок матеріалу останньої, що розповсюджується у вигляді ерозійного факела (4). Осадження відбувається і з прямого, і зі зворотного потоку частинок факела на підкладки (6, 7). Кисень використовується в якості робочого газу для осадження плівок нанокристалічного кремнію з прямого високоенергетичного потоку частинок ерозійного факела, але під час осадження зі зворотного потоку цей газ присутній в залишковій кількості, адже основним виступає інертний газ, як-от гелій або аргон [19], [20]. Адіабатичне розширення та охолодження факела через 50-100 нс після імпульсу лазера спричиняє конденсацію кластерів [21].

Механізм утворення кремнієвих наночастинок при використанні методу імпульсного лазерного осадження пояснюється трьома стадіями формування суцільної плівки, пасивацією дефектних центрів й ізоляцією кремнієвих наночастинок. Внаслідок розпилення мішені формуються кремнієві кластери, які містять в собі чимало дефектних центрів. Такі кластери з кремнію, осаджені на підкладку, є зародками майбутніх нанокристалітів, що вирощуються внаслідок приєднання сусідніх кластерів або ж утворення нових із газової фази. Утворення дефектних центрів нанокристалітів пояснюються наявністю на їх поверхнях

обірваних зв'язків, що пасивуються внаслідок відпалу в атмосфері азоту. Окислення плівок допомагає зменшити розміри кремнієвих нанокристалітів, що в свою чергу спричиняє утворення навколо них наноструктур SiO_x – ізоляцію наночастинок. Маємо наступні параметри, які визначають осадження нанокристалічної плівки кремнію:

- густина енергії;
- довжина хвилі лазера;
- температура підкладки;
- тиск газу в газовій камері.

Однак на сьогодні бракує досліджень щодо визначальних параметрів у осадженні нанокристалітів даним методом. Є лише відомості стосовно впливу вказаних параметрів на розмір нанокристалітів [22], [23]. Таким чином, при зростанні температури підкладки, підвищенні тиску гелію, збільшенні довжини хвилі лазера та при зменшенні густини лазерної енергії розмір нанокристалітів зростає [24]. Вважалось, що вирощені методом імпульсного лазерного осадження нанокристаліти є сферичними монокристалами [22], [23]. Величина поруватості визначається температурою підкладки. Але цей вплив є неоднозначним і залежить від методу отримання плівки. Для плівок, осаджених методом ІЛО, спочатку при зростанні температури підкладки від кімнатної до 100 °С с.к.з. поруватості незначно зросло від 1,07 до 1,16 нм, а при подальшому зростанні температури до 400°С с.к.з. поруватості падало до 0,5 нм [22].

Люмінесцентні властивості роблять нанокристалічні плівки кремнію цікавими для вивчення. Наприклад, для таких плівок характерна значна фотолюмінесценція (ФЛ) у видимому діапазоні спектру за умов кімнатної температури, а монокристалічний кремній не має такої особливості через непрямозонну структуру. Така властивість нанокристалічного є перспективною для створення світловипромінювальних приладів на його основі, головною особливістю яких буде сумісність зі стандартною кремнієвою технологією.

Наявність у аморфній матриці нанокристалітів малого розміру (тобто тих, радіус яких менше за борівський радіус екситону) стає причиною виникнення

квантово-розмірного ефекту, який і викликає появу видимою фотолюмінесценції. Цей ефект спричиняє зростання ширини забороненої зони, що, в свою чергу, приводить до зсуву спектру оптичної абсорбції або спектру збудження ФЛ до видимого діапазону. Для прикладних застосувань зсувом піку фотолюмінесценції в межах видимого діапазону можна управляти тими технологічними параметрами, що контролюють розмір нанокристалітів.

Метод імпульсного лазерного осадження відрізняється вакуумною чистотою, можливістю керування складом та структурою плівок в залежності від параметрів випромінювання лазера, складу та тиску реактивного та/або інертного газів у камері, від складу мішені тощо. Однак даним методом отримано, головним чином, плівки нанокристалічного кремнію з кристалітами не в аморфній матриці, а в SiO_x .

3.2 Метод іонного розпилення

Суть методу іонного розпилення полягає у видаленні частинок матеріалу мішені внаслідок її бомбардування прискореними іонами, що генеруються за допомогою тліючого розряду, та подальшому осадженні таких частинок у вигляді тонкої плівки на підкладці. Серед різних варіантів реалізації даного методу для нанесення нанокристалічних плівок кремнію застосовують височастотне реактивне магнетронне розпилення.

Магнетронні системи іонного розпилення є вдосконаленими діодними системами й відрізняються від них наявністю в прикатодній області електричного і магнітного полів, спрямованих перпендикулярно один до одного. Принцип дії магнетронного розпилювання показаний на рис. 3.4 [25].

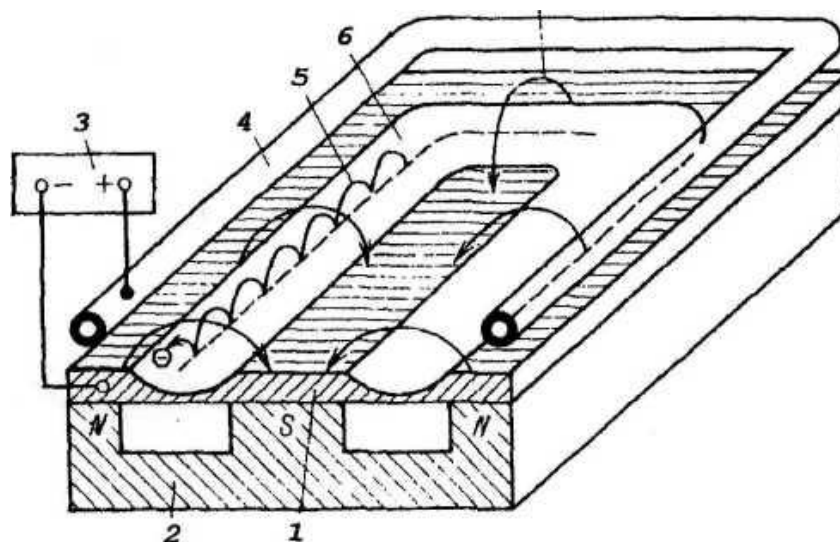


Рис. 3.4. Схема магнетронної розпилювальної системи: 1 – мішень; 2 – система магнітів; 3 – джерело живлення; 4 – анод; 5 – траєкторія руху; 6 – зона розпилення

Силкові лінії замикаються між полюсами магнітної системи. Поверхня мішені, розміщена між місцями входження та виведення силових ліній магнітного поля, розпилюється інтенсивно та має вигляд замкненої доріжки, геометрію котрої визначають полюси магнітної системи. При подачі високочастотної напруги між мішенню та анодом виникає неоднорідне електричне поле та збуджується аномальний тліючий розряд. Наявність замкнутого магнітного поля поблизу поверхні мішені дозволяє локалізувати плазму розряду безпосередньо поблизу мішені. Електрони, що емітуються з катоду під дією іонного бомбардування захоплюються магнітним полем, та починають рухатися циклоїдально по замкнених траєкторіях поблизу поверхні мішені. Електрони виявляються ніби у пастці, створеній, з однієї сторони, магнітним полем, яке повертає електрони на катод, а з іншої сторони, – поверхнею мішені, яка відштовхує електрони. Електрони рухаються в такій пастці аж доки не трапляється декілька іонізуючих зіткнень з атомами робочого газу, результатом яких стане втрата електроном отриманої від електричного поля енергії. Таким чином, на іонізацію та збудження використовується більша частина енергії електрона, а це значно покращує ефективність процесу іонізації та спричиняє збільшення концентрації додатних іонів поблизу поверхні мішені, що, в свою чергу, збільшує інтенсивність її іонного

бомбардування та прискорює зростання швидкості розпилення. Для порівняння, швидкість осадження частинок за допомогою магнетронного розпилення складає 10 – 60 нм/с, тоді як при діодному розпиленні ця швидкість не перевищує 3 нм/с. До інших переваг даного методу можна віднести: рівномірність по товщині напиленого шару на підкладках великої площі, низькі температури підкладки, низька інерційність процесу осадження (розпилення матеріалу починається при подачі на електроди напруги та миттєво припиняється при її знятті), багаторазове використання мішені [25].

3.3 Метод реактивного магнетронного розпилення

Як правило, для отримання нанокристалічних плівок використовують метод реактивного магнетронного розпилення, а в якості реактивного газу – водень. Було показано, що за допомогою цього методу можна отримати кремнієві нанокристалічні плівки в певному діапазоні водневого розчинення аргону і вище деякого порогового значення тиску. Наприклад, нанокристаліти формувались у плівці у діапазоні водневого розчинення 30 – 80% [26], [27]. При більшому розчиненні має місце плівкове відшарування, а у випадку 100% розчинення воднем плівка не осаджується взагалі. Такий результат може бути обумовлений ефектом водневого травлення поверхні плівки. З іншого боку, за умови оптимального водневого розчинення, але при низькому тиску (5 Па та менше) кристалізація не виникає, а отже плівка є аморфною. При тиску, більшому за 5 Па кристалізація відбувається, зростаючи зі збільшенням тиску. Це можна пояснити виникненням кристалізації внаслідок хімічної реакції водню з поверхнею плівки, яка може сильно залежати від тиску [27]. Тому головним фактором для формування нанокристалітів з використанням метода реактивного магнетронного розпилення є наявність водню. Отже, метод магнетронного розпилення являє собою доволі просту технологію, яка дозволяє досить швидко осаджувати нанокристалічні кремнієві плівки за низької температури.

3.4 Метод хімічного газозфазного осадження

Метод хімічного газозфазного осадження (CVD) оснований на хімічних реакціях, що відбуваються в приповерхневій області підкладки під час газової фази.

Для утворення кремнієвих нанокристалічних плівок використовують реакцію розкладу моносилану або хлоровмісних реагентів (SiH_2Cl_2 , SiCl_4), що пришвидшується нагріванням (TECVD, HWCVD) або тліючим розрядом (PECVD, EBER CVD).

Плівки нанокристалічного кремнію можна отримати методом PECVD (рис. 3.5), якщо умови плазми близькі до перехідного режиму $\alpha - \gamma$ або, іншими словами, режиму порошкового утворення. Детальну інформацію про перехід $\alpha - \gamma$ дає вимірювання імпедансу плазми, тому що відомо, що цей перехід характеризується переходом плазми від ємнісного до резистивного типу [28], [29]. Нижче такого переходу (α -режим) густина нанорозмірних кристалітів кремнію та кластерів становиться надто малою, тому вони не можуть об'єднатися. При досягненні умов перехідного режиму густини кластерів стає достатньо задля появи їх агломерації, тобто далі агломерати або наночастки розміром аж до 10 нм вносять вклад у вирощування. Під час режиму γ відбувається коалесценція агломератів, негативно заряджених внаслідок приєднання електронів до атомів кремнію та не вносять вклад у зростання плівки [28], [30]. Виходить, що тільки за умови збереження характеристик плазми близьких до параметрів перехідного режиму $\alpha - \gamma$ можна отримати нанокристалічні плівки кремнію методом PECVD.

Головні параметри, що визначають появу перехідного режиму $\alpha - \gamma$, наступні: загальний газовий тиск, водневе розчинення та швидкість потоку силану. Існує деякий обмежений діапазон тисків та швидкостей потоку силану, придатний до формування нанокристалів у газовій фазі. Ці діапазони вибираються індивідуально для кожної технологічної установки залежно від інших технологічних параметрів вирощування плівки. Наприклад, в [30] було встановлено, що оптимальний діапазон тисків складає $2 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5$ Па за частоти 13,56 МГц, але цей діапазон зміщується до нижчих значень $1,4 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^5$ Па для плівок, осаджених при 40,68 МГц. Оптимальним діапазоном для швидкостей потоку силану при частоті 13,56 МГц та тиску 240 Па було обрано діапазон $2,5 - 7 \text{ см}^3 \text{хв}^{-1}$ [28]. Водневе розчинення моносилану помітно прискорило зародкоутворення. За відсутності подачі водню радикали, що сформувалися плазмовим розкладом моносилану, значною мірою

вносять вклад у вирощування вже зароджених частинок, а не в створення нових зародків [31].

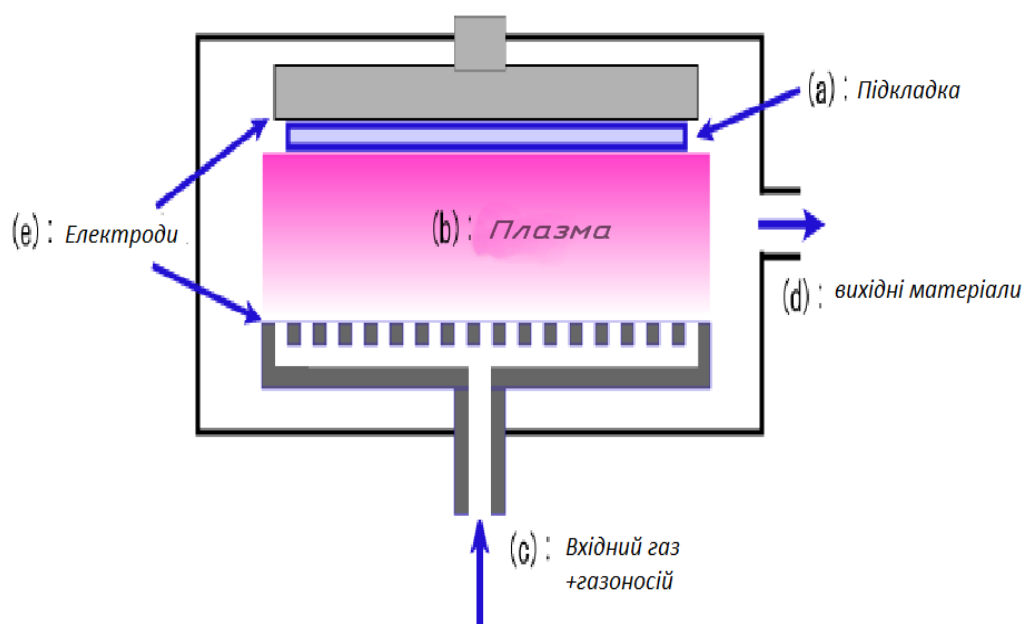


Рис. 3.5 Схема методу PECVD

Але важливі не лише процеси, які відбуваються у плазмі. Неабияке значення для зародкоутворення та росту плівки мають процеси на межі підкладки та плазми і на самій підкладці. В таких процесах важливими факторами відповідно являються водневе розчинення моносилану та температура підкладки. Через високу концентрацію водню зсувається хімічна рівновага процесу росту – травлення, що має місце на межі плазми та плівки, в напрямку інтенсивного травлення енергетично не вигідних (або аморфних) конфігурацій структурної сітки зростаючої плівки. Тому в результаті маємо переважне зростання кристалічних зародків [32], [33]. Додавання водню також відіграє роль у пасивації обірваних зв'язків між нанокристалітами під час вирощування плівок. Температура підкладки теж управляє структурою плівки. Наприклад, для вищих температур підкладки поверхневий коефіцієнт дифузії радикалів більший, а це сприяє зайняттю ними зручних місць для утворення нанокристалічних зародків кремнію [33].

Підсумовуючи, вирощування нанокристалічної кремнієвої плівки методом плазмо-хімічного осадження з газової фази можна представити так. Утворення зародків нанокристалітів в основному відбувається внаслідок осадження нанокристалітів кремнію малого розміру з газової фази, що в свою чергу забезпечується параметрами плазми, які є близькими до перехідного режиму $\alpha - \gamma$. Альтернативний механізм утворення зародків можливий за умови дисоціації осілих на підкладці кремнієвих кластерів і подальшою коалесценцією утворених атомів кремнію. Такий процес менш вірогідний, але значно збільшити його ймовірність можна внаслідок розчинення силану воднем. Зростання нанокристалітів у плівці відбувається через об'єднання сусідніх зародків і приєднання атомів кремнію, що утворилися внаслідок дисоціації кремнієвих кластерів. А вирішальним фактором є температура підкладки, яка спричиняє дисоціацію водневмісних зв'язків.

Факторами впливу на структурні властивості nc-Si плівок, що осаджені методом PECVD, є: тиск, температура підкладки, швидкість водневого потоку, прикладена потужність і частка моносилану у його суміші з іншими носіями газу.

Ще одним способом одержання нанокристалічних плівок кремнію з контрольованим розміром нанокристалітів є застосування нестационарних методик PECVD. Одна з них полягає у використанні меандроподібної модуляції плазми, тобто модуляції прямокутними імпульсами. За період горіння плазми наночастинки зароджуються та ростуть за умови переходу $\alpha - \gamma$, в той час як на підкладці осаджується аморфна плівка, а при затуханні плазми такі частки осаджуються на підкладку. Шляхом контролю цих періодів можна керувати розмірами й кількістю наночастинок у плівці. Ця методика оснований на трьох фазах вирощування, що проходять в плазмі силану, розбавленого аргоном:

- стадія утворення зародків часток розмірами біля 2 нм, де концентрація частинок зростає за умови збереження їх розміру;
- стадія згущування частинок, яка утворює більші частинкам та зменшує їх концентрацію;
- стадія припинення коагуляції та більш повільного росту частинок нагромадженням кремнієвих радикалів на їх поверхні (розміри 20 – 40 нм).

Температура газу має неабияке значення для процесу формування частинок, бо вона затримує появу початкових кристалітів, а також певною мірою початок їх коагуляції.

Для прикладного застосування необхідно забезпечити приблизно однакові розміри нанокристалітів. Тому була запропонована ще одна нестационарна методика. Як вже відомо, головною ідеєю утворення кристалітів одного розміру є відокремлення зародкоутворення від процесів кристалічного росту. Так як водневе розчинення моносилану значною мірою збільшило швидкість зародкоутворення, то при відсутності водневого імпульсу радикали, що були утворені плазмовим розкладом моносилану, вносять вклад у вирощування в основному вже зароджених частинок, а не в зародкоутворення. Тому водневий імпульс спонукає частинки nc-Si, вирощені під час попереднього циклу, до переходу з плазмового блоку в камеру осадження із одночасним зародкоутворенням нанокристалітів. За таких умов були отримані монодисперсні частки nc-Si діаметром $8 \text{ нм} \pm 1 \text{ нм}$. Зі зростанням кількості циклів подачі газових імпульсів можна досягти збільшення густини точок на одиницю площі, або навіть осаджувати багат шарову сукупність частинок нанокристалітів кремнію [31].

Кристалічна структура nc-Si досі являється предметом суперечок. Але більшість дослідників погоджуються, що така структура відмінна від діамантоподібної структури об'ємного кремнію.

У вирощених методом PECVD плівках нанокристаліти мали одну з трьох структур: діамантоподібну, гексагональну щільно упаковану або ж кубічну гранецентровану. Існування стабільних фаз nc-Si, котрі часто є нестабільними або метастабільними для об'ємного кремнію, зв'язані з розмірними ефектами. На стабільність структури також має вплив насичення поверхні кристалітів воднем і параметри росту плівки (загальний тиск, розчинення моносилану інертним газом, температура вирощування).

Якщо чітко встановлено зв'язок між технологічним параметром, розміром кристаліту та ширина забороненої зони, то останньою можна керувати непрямым чином, або ж безпосередньо за допомогою певних технологічних параметрів.

Для методу PECVD таких параметрів декілька: температура підкладки, частка моносилану в суміші з газоносіями, швидкість потоку водню й моносилану та тиск. При зменшенні температури підкладки від 300 до 150 °C, ширина забороненої зони збільшувалась від 1,85 до 2,09 eV [34].

Збільшена заборонена зона nc-Si дає можливість його використання в якості широкозонного напівпровідника, наприклад, застосування в якості широкозонного активного шару тонкоплівкових фотоелектричних перетворювачів [35].

Перехід від непрямої до прямої забороненої зони – доволі унікальне явище – спостерігається при зменшенні розмірів нанокристалітів. Це можна пояснити механізмом накладання хвильових функцій в різних точках простору хвильового вектору внаслідок порушення трансляційної симетрії, спричиненої малим розміром нанокристалітів [36]. Прикладне значення такої властивості очевидне – на відміну від монокристалічного кремнію, який не може емітувати світло через свою непрямоzonну структуру, прямоzonна структура надає можливість створювати на основі нанокристалічних плівок кремнію світловипромінювальні прилади.

Велике значення з огляду електричної стабільності nc-Si плівок має густина станів у забороненій зоні, яка обумовлена обірваними кремнієвими зв'язками. Одним з можливих факторів впливу на густину станів є температура підкладки. При підвищенні температури від 150 до 300 °C густина станів зменшувалась від $5 \cdot 10^{16}$ – $5 \cdot 10^{15}$ см⁻³. а при подальшому зростанні температури підкладки спостерігається зростання густини станів, що обумовлено видаленням водню з поверхні плівки. Спроба подолати таке зростання за рахунок осадження плівок не з плазми моносилану, а з плазми хлоровмісних реагентів, оскільки у таких плівках поверхня закінчується хлором, то вона є більш термічно стійкою, ніж гідрована поверхня, не дала результату. Однак виявилось, що у всьому діапазоні температур густина станів у даних плівках була вищою, ніж у плівках моносилану. Тобто утворення станів у забороненій зоні визначається, головним чином, видаленням водню, а не хімічною реактивністю прекурсорів осадження [37].

Існують два основних пояснення механізмів провідності нанокристалічних плівок на постійному струмі. Перший базується на квантових ефектах, а другий – на

основі теорії протікання. Згідно квантово-механічних уявлень, nc-Si плівка – це система кристалічних квантових точок, що впроваджені в аморфну матрицю. Так як нанокристаліти та аморфна фаза мають різні ширини забороненої зони, то на межі їх поділу маємо гетероперехід. Така провідність є термічно активованою та відбувається наступним чином. Внаслідок зменшення фононного розсіяння в низькорозмірних системах енергія активації носіїв в зернах кремнію порівняно невелика. Тому спочатку електрони будуть термічно активовані до квантових стінок у гетеропереходах, а далі стануть тунелювати через бар'єр межі поділу. Зі збільшенням кількості нанокристалітів відповідно збільшення провідності спостерігається й у плівці [38], [39].

З іншої сторони провідність в таких плівках можна пояснити за допомогою теорії протікання, не розглядаючи квантові ефекти. Маємо, що при досягненні об'ємної частки кристалічності певного значення (зазвичай близько 16%) в плівці утворюється перколяційний кластер з нанокристалітів, і цей процес супроводжується збільшенням провідності. В такому випадку струм протікає системою нанокристалітів з провідністю вищою на кілька порядків, аніж у аморфній матриці. Якщо ж об'ємна частка кристалічності є меншою порогу протікання, то перколяційний кластер не утворюється і провідність обумовлюється властивостями аморфної фази. Проте тонкі плівки зі співставною з розміром кристалітів товщиною неправильно розглядати в теорії протікання в ролі тривимірної системи. У випадку двовимірної системи утворення перколяційного кластера має місце при об'ємній частці кристалічності $> 50\%$ [39].

До цього моменту мова йшла в основному про повздовжню провідність плівок, значення котрої досить низьке. Але слід розглянути поперечну провідність також. Було встановлено, що вона значно вища, аніж повздовжня, внаслідок того, що в тонких плівках може розміститися лише 5 – 7 нанокристалітів в товщину, тобто збільшується ймовірність утворення перколяційного кластера між верхнім та нижнім електродом, відповідно провідність теж [39].

Важливим параметром напівпровідникового матеріалу є рухливість носіїв заряду. Дані величини рухливості носіїв заряду уможливають використання

нанокристалічних кремнієвих плівок у тонкоплівкових транзисторах. Так вони відіграють роль елементів перемикачання, то рухливість носіїв активного шару повинна бути більшою за $15 \text{ см}^2(\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$. Для порівняння в аморфному кремнії приладної якості рухливість носіїв менша ніж $2 \text{ см}^2(\text{В} \cdot \text{с})^{-1}$. Тому отримання нового матеріалу з високою рухливістю носіїв заряду для використання в тонкоплівкових транзисторах є дуже актуальним.

Змінна провідність та ємність плівок нанокристалічного кремнію показали подібну до аморфного напівпровідника поведінку з частотою. А саме змінна провідність збільшувалась протягом всього частотного діапазону, а ємність спадала. Але температурні дослідження таких залежностей допомогли виявити специфічні особливості. Так, при падінні температури від кімнатної до азотної механізм провідності зразків зазнавав змін. Слід розглядати електронне перенесення як по аморфній матриці, так і між нанокристалітами, враховуючи те, що нанокристалічний кремній – матеріал двофазний. В такому випадку ємність зразку складається з ємності нанокристалітів та ємностей ввімкнених паралельно аморфних областей між ними. За кімнатної температури провідність nc-Si плівки зумовлена термічно активованим тунелюванням по гетероквантовим точкам, якими і є нанокристаліти. Зі зменшенням температури стрибова провідність різко зростає, що пояснюється збільшенням кількості беручих участь в провідності локалізованих станів. Тунельна складова в такій ситуації зменшується через ефект виморожування носіїв на енергетичних рівнях квантових точок. Температурна залежність ємності пояснюється змаганням в процесах зарядки та розрядки між енергетичними рівнями квантових точок (нанокристалітів) і локалізованих станів аморфних областей між кристалітами. На практиці за кімнатної температури провідність на змінному струмі зразків товщиною 1 мкм в діапазоні частот від 1 кГц до 1 МГц знаходиться в діапазоні 2,8 – 3,5 мСм, а ємність 4 – 0,1 нФ [40].

Найбільш характерним видом поглинання у напівпровідниках є власне поглинання, яке має місце лише при умові, що енергія світлових квантів неменша ширини забороненої зони. Отже, коефіцієнт поглинання визначається шириною забороненої зони, а саме: при зростанні ширини забороненої зони коефіцієнт

поглинання зменшується. Тому для nc-Si з більшою шириною забороненої зони, ніж у монокристалічного чи аморфного кремнію, коефіцієнт поглинання зменшується на одній і ті ж довжині хвилі. Однак зменшення абсолютної величини коефіцієнта поглинання відбувається за рахунок зсуву його спектральної залежності в діапазоні видимого світла та ультрафіолету, що може мати широке прикладне застосування. nc-Si використовується в сонячних елементах для збільшення діапазону уловлювання світла, а також в фотоприймачах видимого та УФ випромінювання. Для порівняння, край власного поглинання монокристалічного кремнію знаходиться на 1,107 мкм, а поліморфного кремнію при ширині забороненої зони 1,2 еВ, 2 еВ та 4,2 еВ становить 1,033 мкм, 0,620 мкм та 0,295 мкм відповідно. Отже, змінюючи технологічні параметри вирощування нанокристалічного кремнію, можна змінювати величину коефіцієнта поглинання або зсув його спектральної характеристики. Наприклад, остання зсувається у блакитну область видимого діапазону разом із спадом температури підкладки, підвищенням прикладеної потужності й швидкості водневого потоку у методі PECVD [34].

Коефіцієнт заломлення кремнієвих нанокристалічних плівок значно менший за такий у кристалічного кремнію, наприклад, на довжині хвилі 633 нм 3,9 для c-Si та 2,0 – 2,15 для nc-Si. Такі відмінності у показниках заломлення спричинені високою пористістю нанокристалічних плівок, тому керуючи останньою за допомогою зміни технологічних параметрів, можна отримувати різні значення показника заломлення.

Було встановлено той факт, що величина фотоструму плівок nc-Si по відношенню до аморфного кремнію залежить від методу їх отримання. Якщо плівки nc-Si були отримані методом плазмо-хімічного газофазного осадження, то їх питома фотопровідність є більшою, ніж у аморфного кремнію. Зміна питомої фотопровідності та фоточутливості зі зростанням кристалічності є однозначною незалежно від способу отримання плівок. Так, для PECVD плівок фоточутливість спадає від 10^4 до 10^5 при збільшенні X_c від 5 до 20% [41].

Тоді за допомогою технологічних параметрів, що впливають на мікроструктуру плівки, є можливість управління величинами фотопровідності та

фоточутливості. У методі PECVD такими параметрами є температура підкладки, швидкість потоку моносилану та водневе розчинення силану. При зростанні температури підкладки від 200 до 400°C фоточутливість зростає від 10^4 до 10^6 [41]. Поведінка фоточутливості зі зростанням швидкості потоку моносилану має такий характер: спочатку при зростанні швидкості потоку від 2 до $6 \text{ см}^3 \cdot \text{хв}^{-1}$ фоточутливість зростає від $5 \cdot 10^2$ до 10^6 , а при подальшому зростанні швидкості потоку фоточутливість стабілізується на рівні $7 \cdot 10^6$ [28]. Розчинення моносилану воднем (0 – 15%) приводить до зростання фотопровідності (10^{-5} – $10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) [33].

У методі циклічного PECVD питома фотопровідність та фоточутливість залежать від товщини шару, осадженого за один цикл. Величина фотопровідності демонструє зростання зі зростанням цієї товщини. На залежності фоточутливості від товщини шару, осадженого за один цикл, має місце максимум, який обумовлений наявністю мінімуму на залежності темної провідності від товщини шару. Така поведінка темної провідності викликана тим, що при зменшенні товщини шару зменшується ефективна товщина плівки, що має більшу провідність, за рахунок збільшення ефективної площі потенціальних бар'єрів, що виникають на межі шарів у таких варизонних плівках. При подальшому зменшенні товщини шару спостерігається збільшення темної провідності, що обумовлено зростанням доли нанокристалічної фази. Таким чином, було встановлено оптимальну товщину шару, що осаджується за один цикл (14 – 16 нм), за якої має місце максимальна чутливість 10^4 , питома фотопровідність при цьому дорівнює $10^{-7} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [42].

Аморфні кремнієві плівки набули широкого використання завдяки їх високим фоточутливим властивостям. Однак викликана світлом деградація цих властивостей значно обмежує їх подальше використання. У цьому відношенні нанокристалічні плівки кремнію є досить перспективним матеріалом, що демонструє негірші фотоелектричні властивості, але значно покращену стабільність. Так, викликана світлом деградація фотоелектричних характеристик сонячних елементів на основі плівок nc-Si становить менше 10% , а на основі аморфних плівок – близько двох порядків [43].

Ефект Стеблера-Вронського пов'язаний з дифузією водню. Через те, що в nc-Si плівках більше половини водню знаходиться у складі SiH_2 комплексів на поверхні нанокристалітів, а також через віддаленість нанокристалітів у аморфній матриці дифузія водню ускладнюється. Тому nc-Si плівки проявляють більш високу стабільність під впливом інтенсивного освітлення [44].

Для оптимізації процесу нанесення плівок nc-Si методом плазмо-хімічного газофазного осадження та поліпшення їх характеристик використовують різновиди цього методу, а саме:

- збільшення частоти збудження плазми у радіочастотному діапазоні;
- використання мікрохвильової плазми;
- використання нестационарних методик PECVD;
- використання прискорених електронів задля збудження плазми моносилану (EBEP CVD).

Найпоширеніша частота в PECVD системах становить 13.56 МГц. Проте останнім часом було досліджено процес вирощування nc-Si плівок частотах 27.12 та 40.68 МГц, а також в умовах мікрохвильової плазми при 2.45 ГГц. Застосування вищих частот дозволяє більш ефективно розкладати силан, що призводить до зменшення густини прикладеної потужності, збільшення швидкості осадження, зниження тиску [29], [31]. Нестационарні методики PECVD передбачають імпульсне перемикавання режимів осадження та можуть бути використані для отримання нанокристалітів контрольованого та однакового розміру в плівках [31], [37].

Для більш повної іонізації моносилану застосовують прискорені електрони (рис. 3.6), що утворюються в плазмі аргону та розганяються до 100 еВ, а далі потрапляють до камери осадження [45].

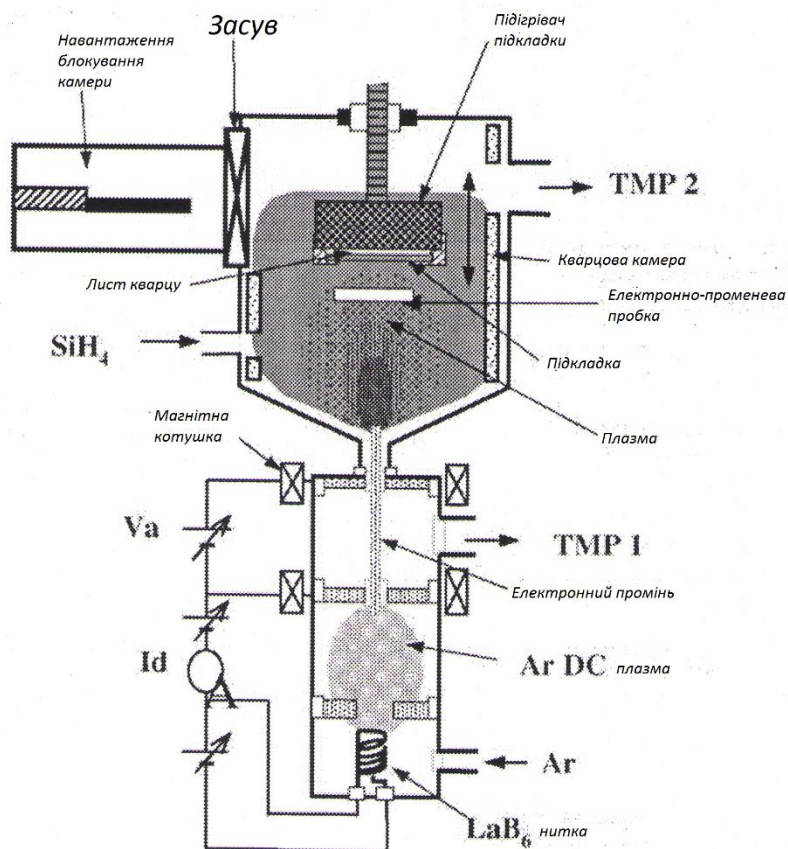


Рис. 3.6. Схема методу EBEP CVD

Головними параметрами у методі EBEP CVD є прикладена до підкладки напруга й наявність або відсутність електронного зупинювача.

У методі EBEP CVD при зменшенні напруги на підкладці від -50 до -15 В X_c зростає з 0 до 69% . Якщо при напрузі -15 В додати електронний зупинювач, то X_c можна досягти 89% [45].

Для плівок, отриманих EBEP CVD, основними орієнтаціями кристалітів є орієнтації $\langle 111 \rangle$ та $\langle 220 \rangle$, домінування яких визначається напругою, прикладеною до підкладки, та наявністю/відсутністю електронного зупинювача. Коли до підкладки прикладалась напруга -150 В, у отриманих плівках домінувала орієнтація $\langle 111 \rangle$, а при напрузі -15 В обидві орієнтації майже однаково проявляються у плівках. Якщо плівки були вирощені без електронного зупинювача, переважна орієнтація кристалітів в них – $\langle 111 \rangle$, а при наявності електронного зупинювача – $\langle 220 \rangle$ [45].

Альтернативним способом пришвидшення розкладу моносилану є нагрів. Для отримання nc-Si плівок було використано спеціальну модифікацію даного методу, суть якої полягає в розпилюванні реагуючого газу (а це суміш моносилану та газоносія) на гарячу підкладку спеціальним соплом. Під час одного такого розпилення формується надтонкий аморфний шар, в якому при перерві розпилення під дією високої температури утворюються нанокристаліти [38]. Таким чином, вирішальним фактором у формуванні нанокристалітів для даного методу є температура підкладки.

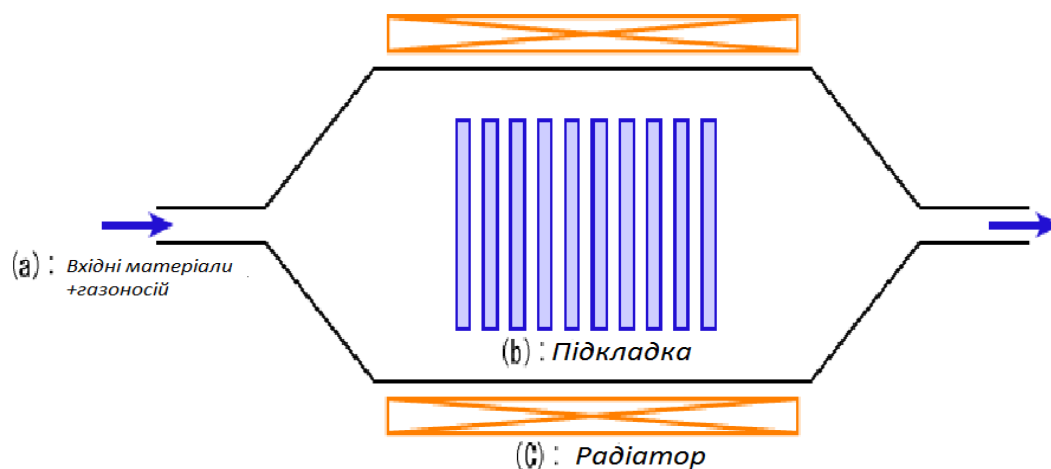


Рис. 3.7. Схема методу TECVD

Основний чинник, який впливає на розмір та частку кристалічності в цьому методі – це температура підкладки. Наприклад, при її підвищенні з 620 до 660°C розмір нанокристалітів змінювався від 3 – 6 нм до 8 – 12 нм, а частка кристалічності знаходилась у межах 20 – 50% [38].

Різновидом термічно стимульованого хімічного газофазного осадження є HWCVD – осадження з розжареної нитки. Суть методу полягає у розкладі моносилану на розжареній нитці, що розташована поряд з нагрітою підкладкою [50], [51]. Метод HWCVD має певні переваги щодо PECVD, такі як відсутність зіткнень високоенергетичних частинок плазми з поверхнею плівки, що погіршує якість плівки і водню в процесі вирощування плівок; високі температури підкладки допомагають зробити структуру плівки конденсованою, а її поверхню гладкою, що вкрай необхідно для використання у плівкових приладах. Проте через відсутність

водню будуть наявні обірвані зв'язки, а це що погіршуватиме електричні властивості плівок, а високі температури підкладки додають проблему їх чистоти від домішок.

У плівках, вирощених HW PECVD, повністю була відсутня орієнтація кристалітів вздовж напрямку $\langle 111 \rangle$, а орієнтація вздовж $\langle 110 \rangle$ була домінуючою в широкому діапазоні типів підкладок, ниток розжарювання та температур [36].

Нанокристалічні кремнієві плівки можна отримати і з хлоровмісних реагентів під дією плазми. Головним фактором фазового переходу аморфний – нанокристалічний кремній для даного методу є температура підкладки. Існує деяка порогова температура, нижче котрої аморфна сітка кремнію знаходиться в найбільшому безладі, який спричинений атомами хлору (через те що розмір його атома майже дорівнює розміру атома кремнію, а зростаюча поверхня закінчується більшою кількістю саме атомів хлору, ніж водню), а вище – послабляються напруги стискання, викликані безладом. Вірогідною причиною орієнтованого фазового переходу між аморфним та нанокристалічним кремнієм може бути збільшена хімічна реактивність SiCl_d (d – обірваний зв'язок) та SiHCl комплексів, що утворені внаслідок розриву зв'язків $\text{Si} - \text{Si}$ атомним воднем, що обумовлено значною електронегативністю атомів хлору. Перевага цього методу – можливість вирощувати нанокристалічні кремнієві плівки за низьких температур [37].

Отримання нанокристалічні кремнієві плівки можна також завдяки формуванню нанокристалітів у аморфній плівці під дією деяких зовнішніх факторів, як-от відпалу, опромінення лазером, імплантації іонів кремнію.

За високої температури відбувається дисоціація водневмісних зв'язків й замість них утворюються зв'язки $\text{Si} - \text{Si}$, кристалічність зростає. В цьому полягає ідея переходу від аморфної до нанокристалічної фази при температурній кристалізації. Головним фактором впливу на процес утворення нанокристалітів в такому випадку, очевидно, буде температура відпалу [40].

Але один відпал не дає точного контролю розмірів наночастинок. Тому був запропонований метод циклічного осадження, при якому спостерігається періодичне чергування циклів осадження тонких шарів аморфного кремнію та їх відпалу у

водні. Але високі температури, використані в даному методі, часто є небажаними чи навіть взагалі недопустимими для певних видів підкладок.

Тоді широкого поширення набув лазерний метод кристалізації аморфних підкладок, який запропонував піддавати аморфну плівку дії наносекундних імпульсів випромінювання ексимерного лазера так, щоб вся енергія поглиналася плівкою та вона не нагрівалася вище точки розплавлення за час дії імпульсу, а в ній формувалися лише макроскопічні області розплаву, з яких утворювалися нанокристаліти за умови використання густини енергії імпульсу вищої за значення порогової величини. Але кількістю імпульсів нехтувати теж не варто.

Головним фактором впливу на структуру нанокристалічних кремнієвих плівок є густина лазерної енергії в імпульсі (при перевищенні нею порогу плавлення розмір кристалітів становив 4 – 5 нм, а коли вона була нижче порогу плавлення – 3 нм. Нанокристалічні розміри зростали внаслідок збільшення густини енергії лазера й у режимі твердофазної кристалізації. Наприклад, при збільшенні густини енергії з 75 до 100 мДж/см² розмір нанокристалітів змінювався від 1,8 до 3,0 нм [47].

Поява виділених орієнтацій кристалітів у плівках, отриманих в процесі осадження або рідкофазної кристалізації, обумовлена тим, що деякі поверхні енергетично більш вигідні для росту. Це пов'язано з відмінністю у вільній поверхневій енергії для різних орієнтацій поверхонь. Тобто існують різні швидкості кристалізації для різних кристалографічних напрямків.

Також nc-Si можна отримати методом імплантації іонів кремнію у аморфну плівку. Імплантація проводилась іонами кремнію з енергіями 30 – 120 кеВ та дозами 10^{12} – 10^{14} см⁻². Як було встановлено в [48], цей процес утворював як нанокристаліти, так і дефекти в плівці аморфного кремнію. Але є нюанс – якщо вихідна плівка аморфного кремнію міститиме центри кристалізації, то замість утворення кристалітів буде мати місце процес інтенсивної кристалізації. [48].

3.5 Метод розкладу силану в магнетронній камері

Метод розкладу силану в магнетронній камері (MASD) представляє собою сукупність двох процесів. Спочатку відбувається розклад силану в плазмі тліючого розряду, потім – магнетронне розпилення кристалічної мішені з кремнію за

допомогою іонів, які були згенеровані в тому ж тліючому розряді. Особливістю даного методу з точки зору отримання nc-Si плівок є те, що структура плівки формується як з радикалів та нанокристалітів, утворених у силан-аргоновій плазмі, так і з частинок кремнієвої мішені, що розпилюється. Тобто на відміну від методу PECVD, тут наявні додаткові центри кристалізації, а також нанокристаліти на підкладці утворюються за дещо інших умов. Внаслідок передачі енергії атомів кремнію та відбитих від кремнієвої мішені іонів аргону до плівки маємо збільшені температури осадження, за яких створюються дуже сприятливі для утворення нанокристалітів умови, як-от значне збільшення рухливості частинок на поверхні плівок, а також низький вміст водню в них [44], [48]. Тому в даному методі головним чинником формування nc-Si є температура підкладки.

Питома фотопровідність плівок nc-Si, отриманих методом MASD, була меншою або на рівні аморфного кремнію. Так, питома фотопровідність аморфних плівок лежить в околі 10^{-7} См·см⁻¹, нанокристалічних плівок, отриманих PECVD, є близько 10^{-5} См·см⁻¹, а нанокристалічних плівок, отриманих MASD, – 10^{-7} – 10^{-9} См·см⁻¹ [44]. Причини такої поведінки нанокристалічного кремнію досі точно не встановлені, хоча існують певні припущення. Нанокристалічні плівки, яким би методом вони не були отримані, мають вищу густину дефектів, ніж аморфний кремній. З огляду на це, менша питома фотопровідність плівок, отриманих MASD, стає зрозумілою. Вища густина дефектів нанокристалічного кремнію обумовлена додатковими дефектами на поверхнях нанокристалітів, що слугують центрами рекомбінації фотоносіїв. Однак у випадку nc-Si плівок, отриманих PECVD, очевидно, існує протиріччя. Його спробували усунути за допомогою того припущення, що у цих плівках утворюються дефекти, що мають січення захоплення електронів набагато менші, ніж в аморфному кремнію [48].

За умов достатнього розчинення гідрогену в силані при PECVD осадженні отримуємо протокристалічний кремній [49]. Наявність гідрогену провокує фазовий перехід від протокристалічного α -Si:H до змішаного α -Si:H/ μ c-Si:H і в решті решт до мікрокристалічного кремнію, коли плівка досягає певної товщини. Товщина

протокристалічного α -Si:H чітко залежить від розчинення гідрогену в силані та відразу зменшується при збільшенні кількості гідрогену.

3.6 Різновиди плівок кремнію та НІТ-структура

Мікрокристалічний кремній є дуже складним матеріалом, який має різноманітні структурні форми, залежні від умов осадження, але тільки певні форми μ c-Si:H придатні для сонячних елементів. Багатофазна структура μ c-Si:H веде до складного просторового та енергетичного розподілу локалізованих станів, пов'язаних з межами розділу мікрокристалів та дефектами, які визначають поведінку нерівноважних носіїв струму. Найпридатнішим внутрішнім шаром для сонячних перетворювачів вважається мікрокристалічний кремній, отриманий на межі фазового переходу μ c-Si:H/ α -Si:H [50].

В цілому, мікрокристалічний кремній має високу стабільність проти світлоіндукованої деградації, розширює поглинаючий спектр у ІЧ область та є перспективним для низькотемпературної тонкоплівкової кремнієвої технології. А заміна аморфного активного шару сонячних елементів на мікрокристалічний призводить до сильного зниження контактного опору.

Для виготовлення ФЕП на основі аморфного кремнію спочатку на скляну підкладку наносяться прозорі електроди у вигляді плівки $\text{SnO}_2\text{:F}$ або плівки ZnO:Al [51]. Фронтальний електрод з шорсткою поверхнею збільшує траєкторію проходження світла шляхом його розсіювання, підвищуючи абсорбцію в активному шарі. Далі в наступній послідовності формується структура сонячного елемента: осаджується р-шар, буферний шар, абсорбуючий і-шар, n-шар, відбиваючий тильний контакт ZnO+Ag або звичайна металізація Ag чи Al [52]. Буферний шар між р- та і-шаром підвищує ефективність сонячного елемента. В довгохвильовій області втрати здебільшого відбуваються в металевому тильному контакті, тому необхідно повернути світло в активну структуру. Для цього роблять відбиваючий тильний контакт. Між n-шаром та металом наносять тонкий текстурований TCO шар, який збільшує шлях проходження світла, пропускає світло на металевий контакт, звідки воно віддзеркалюється і знову повертається в активну структуру. Таким чином, збільшується загальна поглинальна спроможність активного шару, а отже,

підвищується ефективність сонячного елементу. Схематично описану структуру зображено на рис. 3.8.

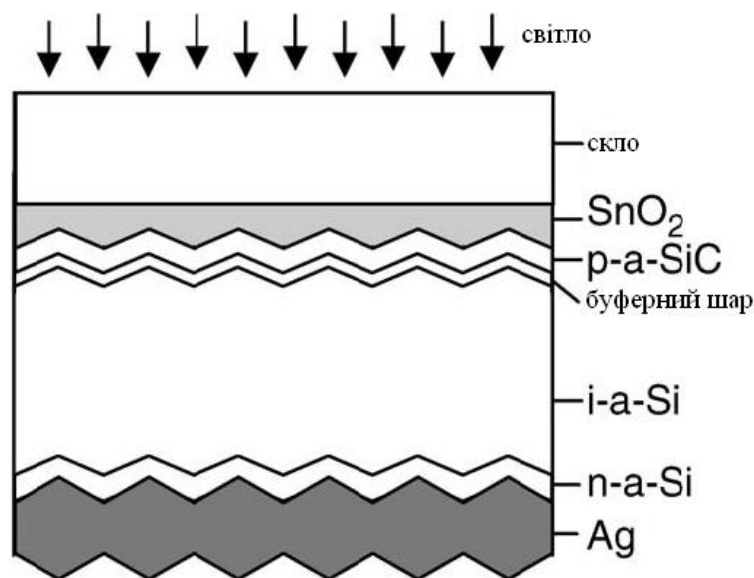


Рис. 3.8. Структура кремнієвого тонкоплівкового СЕ на склі

Ще одна варіація структури аморфного сонячного перетворювача – НІТ-структура (гетероперехід з тонким шаром власного напівпровідника). НІТ (Heterojunction with Intrinsic Thin Layer) технологія – це розробка компанії SANYO (Японія). НІТ сонячні елементи складаються з кристалічної підкладки, вкритої надтонким шаром аморфного кремнію (рис. 3.9). Таким чином, поверхневі втрати в сонячних елементах зменшуються, в результаті чого збільшується коефіцієнт корисної дії. Перевага даної технології полягає у використанні як кристалічного, так і аморфного кремнію.

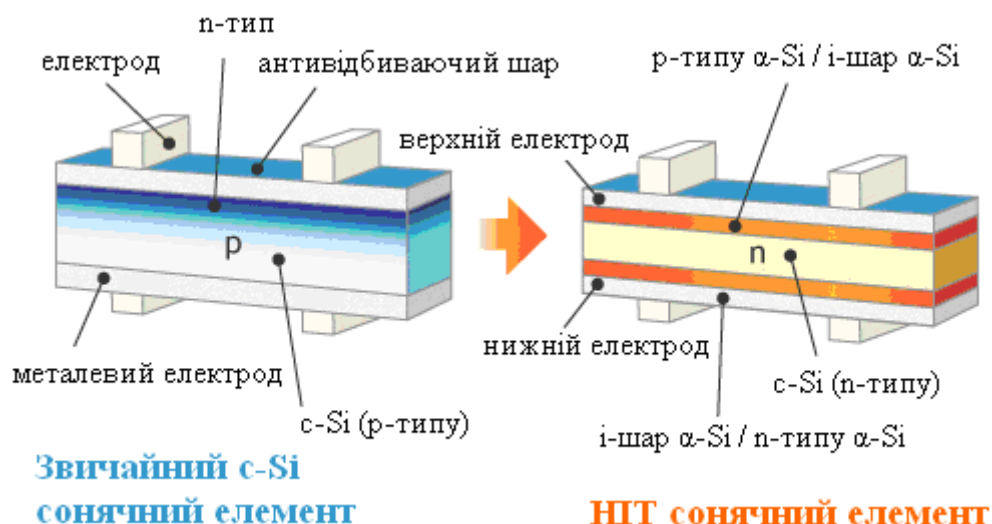


Рис. 3.9. Порівняння СЕ з кристалічною та НІТ структурами

Найбільш розповсюдженим методом для отримання мікрокристалічних сонячних елементів є PECVD. Здебільшого, мікрокристалічні сонячні елементи виготовляють на скляних підкладках, які разом з прозорою провідною оксидною плівкою поєднують у собі низьку резистивність та високу прозорість у видимому та для мікрокристалічного кремнія у ближньому ІЧ спектрі, а також здатність утримувати світло в абсорбуючому матеріалі сонячного елемента. В якості шару ТСО використовують плівки ZnO:Al [53] або $\text{SnO}_2\text{:F}$ [54], остання може бути захищена додатковим шаром ZnO:Ga від пошкоджень плазмою [54]. Прозорі електроди додатково текстурувались для покращення утримання світла. Однак, в [55] пропонують замість довільно текстурованого ТСО використовувати прозорі ґратки. Оптикоелектронні властивості тонкоплівкових кремнієвих сонячних елементів з прозорими ґратками залежать від параметрів ґратки: періода, висоти та розміру пахів. Мікрокристалічний сонячний елемент з одним переходом зображено на рис. 3.10.

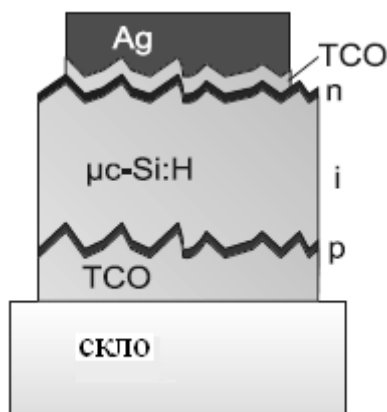


Рис. 3.10. Схема p-i-n CE на текстурованій підкладці ZnO із тильним рефлексором ZnO/Ag

Активний внутрішній i-шар $\mu\text{c-Si:H}$ робиться як для p-i-n, так і для n-i-p структур. Абсорбуючий шар мікрокристалічного кремнію має задовольняти наступним вимогам [56]:

- матеріал має бути справді проміжним, тобто рівень Фермі знаходиться посередині забороненої зони;
- границі зерен та інші дефекти мають добре пасивуватися гідрогеном;
- поверхня шару має бути шорсткою;
- об'ємна кристалічна частка складати не менше 70 %.

Зазвичай, для простого збільшення поглинання абсорбуючим шаром, на тильний контакт наносять додатковий шар TCO для віддзеркалення світла в активну структуру. Наприклад, для поліпшення відбивання світла пропонують додатково вбудувати наночастки срібла в структуру сонячного елемента. В результаті, всі зразки з інтегрованими наночастками мали вищу абсорбцію в довгохвильовому діапазоні у порівнянні з сонячними елементами без наночасток [57].

Плівки $\mu\text{c-Si}$ в фотоелектричних перетворювачах використовуються для заміни аморфного кремнію в багатошарових або HJT-структурах (Heterojunction with Intrinsic Thin-layer). Двома головними перевагами нанокристалічного матеріалу порівняно з його аморфним аналогом є висока стабільність до дії інтенсивного засвічування та можливість керувати властивостями матеріалу по схемі технологічні параметри – кількість кристалітів та їх розмір – властивості плівки. Саме завдяки

останній особливості даного матеріалу нанокристалічний кремній може бути використаний для формування практично будь-якого шару фотоперетворювача: широкозонного вікна, і-шару, базової області, буферного чи тунельного шару.

Типовою структурою тонкоплівкових сонячних елементів є n-i-p- або p-i-n-структура, де р-шар відіграє роль вікна, а і-шар – роль поглинача випромінювання (активний шар сонячного елемента). Зрозуміло, що для цих двох шарів існують різні вимоги до матеріалів. Головна вимога полягає у величині забороненої зони: матеріал р-шару повинен мати широку заборонену зону з тим, щоб більша частина сонячного випромінювання надходила до активної області перетворювача (і-шару) і поглиналось там.

Особливість нанокристалічного кремнію полягає в тому, що шириною забороненої зони даного матеріалу можна керувати в досить широких межах (1,2 – 3 еВ) за допомогою відповідних технологічних умов, що дає змогу використовувати його і в якості широкозонного вікна, і в якості поглинача випромінювання. Крім величини забороненої зони має виконуватись ряд інших вимог. Матеріал вікна має відповідати вимогам високої електропровідності та малої товщини шару. Матеріал бази з однієї сторони повинен бути досить високоомним, що необхідно для збільшення часу життя носіїв заряду, а з іншої не повинен створювати великий послідовний опір [58]. Застосування нанокристалічного кремнію у якості поглинаючого шару аморфного сонячного елемента дає можливість підвищення його стабільності та ефективності.

Значний внесок в ефективність перетворення сонячної енергії вносить інший параметр ФЕП – струм короткого замикання, який під дією інтенсивного засвічування в аморфних перетворювачах може зменшитись на 10 – 20 %, а в нанокристалічних фотоперетворювачах деградація становить всього декілька відсотків [59]. Причиною такої поведінки струму короткого замикання під дією інтенсивного опромінення являється зменшення утворення обірваних зв'язків. Пари електрон-дірка, що генеруються під дією світла в аморфній матриці, можуть рекомбінувати двома шляхами: власне в аморфній матриці, створюючи обірвані зв'язки (невипромінювальна рекомбінація), та в нанокристалітах (випромінювальна

рекомбінація). Оскільки радіус захоплення нанокристалітів значно вищий за даний у дефектів обірваних зв'язків, то більша частина фотоносіїв буде захоплена в нанокристалічній фазі, зменшуючи тим самим кількість обірваних зв'язків аморфної матриці, що є головною причиною деградації аморфних ФЕП [60].

Сонячні елементи на основі nc-Si мають ще одну особливість – швидке досягнення стабільного стану параметрів під дією інтенсивного засвічування. В нанокристалічних фотоперетворювачах стабільність струму досягається у перші години дії освітлення (1 – 10 год), тоді як фотострум аморфних екземплярів поступово зменшується протягом 100 год [60].

Але існують певні обмеження у використанні нанокристалічного кремнію для сонячних елементів. Через непрямі оптичні переходи необхідно наносити товсті і-шари nc-Si для досягнення високих значень струму короткого замикання перетворювача. Максимальну величину струму короткого замикання отримують для товщини і-шару на рівні 1 мкм, а при подальшому зростанні товщини активного шару спостерігається зменшення струму приладу, що викликає зниження його ККД [61]. Причиною цього являється значне зростання степені кристалічності та розміру кристалітів з ростом товщини плівки. Через великі значення кристалічності та чималий розмір самих кристалів межі зерен мають чималу кількість дефектів та погану пасивацію.

Таким чином щоб отримати високоефективні фотоперетворювачі з nc-Si в і-шарі, потрібно забезпечити гарну пасивацію кристалітів у плівці. Для цього було запропоновано декілька технологій. Зокрема досить ефективним з точки зору пасивації нанокристалічної плівки стане нанесення буферного шару аморфного кремнію на межі поділу і- та р-шарів, але за таких умов спостерігається певне зменшення коефіцієнта заповнення внаслідок створення додаткового послідовного опору [62]. Альтернативним способом пасивації, що дозволить підвищити коефіцієнт заповнення, є відпалювання зразків у плазмі водню перед нанесенням р-шару. В даному методі водневі атоми дифундують у ґратку, насичуючи обірвані зв'язки і-шарі, після чого відбувається нанесення р-шару [63].

Одним із способів подальшого зростання ефективності ФЕП без зростання його вартості є використання засобів підвищення поглинання світла, як-от текстурованих підкладок (тобто тих, що мають велике середньоквадратичне значення (с.к.з.) шершавості) з використанням плівок Ag/ZnO , нанесених на скляні підкладки [64]. Температура осадження дозволяє створити великі зерна на поверхні плівки срібла, які забезпечують шершавість. Так, промені, які пройшли крізь верхні шари сонячного елемента та досягнули заднього контакту, відбиватимуться від його поверхні й повторно проникатимуть вглиб активної області фотоперетворювача. Але зростання шершавості приводить і до зворотного ефекту – погіршення характеристик ФЕП через утворення в кремнієвих шарах структурних дефектів. Тому були проведені дослідження ефективності отриманих на підкладках з різною величиною с.к.з. шершавості сонячних елементів, метою яких було встановлення її оптимальної величини за умови переважання ефекту внутрішнього захоплення світла над утворенням у плівці пустот.

З метою подальшого збільшення стабільності та ефективності фотоперетворювачів зусилля вчених сконцентровані на отриманні каскадних тонкоплівкових ФЕП (так званих шаруватих структур), які будуть більш повно використовувати енергію сонячного випромінювання, адже кожний каскад поглинає певну частину спектру, після чого поглинуті енергії від різних каскадів сумуються, що збільшує ефективність ФЕП.

Досить перспективним в каскадних ФЕП стало використання нанокристалічного кремнію для створення окремих каскадів (p-i-n-структури) чи їх складових частин (і-шар) з метою підвищення ефективності та стабільності приладу. Причому, як і для одноперехідних сонячних елементів, місце розташування pс-Si каскаду визначається його структурою: дрібнозернистий матеріал (широкозонний) використовується для верхнього каскаду, крупнозернистий (вузькозонний) – для нижнього каскаду [62].

Для повного використання переваг каскадної структури необхідно забезпечити узгодження сусідніх елементів по струму. p- та n-шари повинні бути виготовлені тонкими та низькоомними для забезпечення якості тунельних переходів

між елементами. Більше того, струми кожного каскаду мають бути хоча б наближено співставні тому що струм такої n-каскадної структури буде обмежений струмом найгіршого елемента через послідовне їх з'єднання. Це досягається варіаціями товщин нижнього чи верхнього елементів каскаду [61].

Однак в двокаскадній структурі nc-Si/ α -Si для узгодження струмів потрібний досить товстий каскад α -Si:H (порядку 300 нм), що викликає значну деградацію ефективності ФЕП. Тому були запропоновані трикаскадні структури α -Si:H/ α -SiGe:H/nc-Si:H, в яких верхній α -Si:H та середній α -SiGe:H каскади не є товстими, що в свою чергу не викликає значної деградації параметрів приладу [61].

Для подальшого збільшення коефіцієнта корисної дії каскадних ФЕП застосовують тунельні міжкаскадні переходи, наносячи тонкий шар аморфного кремнію між p-шаром нижнього та n-шаром верхнього сонячного елемента [65]. При цьому тунельний перехід має бути омічним, без випрямлення, адже в ньому відбувається рекомбінація фотогенерованих електронів з верхнього каскаду та фотогенерованих дірок з нижнього. Якщо рекомбінаційний процес не відбувається належним чином, то накопичений заряд зменшує електричне поле всередині сонячного елемента, тим самим зменшуючи його ефективність [66]. Введення тунельного шару p- α -Si:H в двокаскадному ФЕП між n- μ -Si:H та p- α -SiC:H здійснило подвійний вплив на збільшення швидкості рекомбінації. По-перше, плівка α -Si:H характеризується більшою величиною провідності, аніж плівка p- α -SiC:H, в результаті чого зростає кількість дірок, що збільшує рекомбінації з електронами. По-друге, через різні ширини забороненої зони даних плівок край валентної зони стає ступінчастим, що сприяє руху дірок в напрямку тунельного шару і їх рекомбінації. Технологічним обмеженням використання тунельного шару є чіткий контроль його товщини.

Для побудови тонкопліткових ФЕП широко використовуються структури з гетеропереходом та їх модернізований варіант – т. зв. НІТ-структура (Heterojunction with Intrinsic Thin-layer) [67]. Принцип дії даної структури заснований на нанесенні широкозонного матеріалу (наприклад, α -Si:H, μ -Si:H, nc-Si:H) на кремнієву підкладку протилежного типу провідності, що забезпечує утворення на їх межі

гетеропереходу. Дана структура відмічається простотою технології, однак забезпечує порівняно невеликі значення ефективності перетворення. З метою збільшення якої було запропоноване додавання буферного і-шару між підкладкою та плівкою, що сприяло б гарній пасивації підкладки.

Отже, співставлення технологічних, техніко-економічних та екологічних факторів показало, що одним із найбільш перспективних методів є метод іонно-променевого випаровування, перевагами якого є:

- можливість розпилення різних матеріалів при нанесенні багат шарових структур;
- можливість асистування іонним променем, що значно покращить властивості плівок;
- спрощення очистки поверхні підкладки, так як це можна зробити в вакуумній камері безпосередньо перед процесом осадження;
- щільність плівок, що осаджуються, наближається до щільності об'ємних матеріалів;
- частинки, що осаджуються, характеризуються високою енергією, що забезпечує гарну адгезію плівки з підкладкою навіть за низьких температур;
- можливість отримувати плівки різної структури, змінюючи технологічні режими їх осадження.

Висновки. Проведений огляд тонкопліткових кремнієвих ФЕП дозволив виявити можливі технологічні методи та варіанти ефективною заміни аморфного матеріалу на нанокристалічний у кожному з трьох можливих шарів фотоелектричних перетворювачів. Було встановлено, що нанокристалічні ФЕП на основі НІТ-структури характеризуються ККД на рівні традиційних каскадних ФЕП, хоча мають значно технологічно простішу конструкцію, що дає змогу визнати цю нову структуру фотоелектричних перетворювачів придатною для масового виробництва.

Як відомо, для покращення ККД останнім часом впроваджують нові конструктивні рішення сонячних елементів. Наприклад, тандемні тонкопліткові сонячні перетворювачі, тобто поєднання двох сонячних елементів різних типів. Але

недоліком таких структур є подорожчання та технологічне ускладнення, тому гарним рішенням є розробка компанії SANYO HIT технологія, адже:

- HIT модулі не містять шкідливих домішок та не забруднюють оточуюче середовище;
- HIT технологія не містить високотемпературних операцій;
- технологічний процес складається з невеликої кількості операцій;
- HIT сонячні елементи мають стабільні температурні характеристики;
- фотоелектричні модулі характеризуються високою ефективністю – на рівні каскадних багатошарових структур.

4. ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗРАЗКІВ ТОНКОПЛІВКОВИХ ФОТОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ

4.1 Технологія виготовлення експериментальних зразків

Перед початком нанесення кремнієвої плівки підкладки мали бути спеціально оброблені, перед технологічними операціями потрібне їх знежирення та видалення з них плівки окису. Процес знежирення складався з таких кроків:

- занурення підкладок у перекисно-аміачний розчин ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1:3$), що мав температуру $80\text{ }^\circ\text{C}$ на 10 хвилин;
- промивання два рази по 10 хвилин у деіонізованій воді, що мала температуру $80\text{ }^\circ\text{C}$;
- просушування за допомогою центрифуги;
- занурення підкладок у перекисно-кислотний ($\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}:\text{H}_2\text{O} = 1:1:3$) розчин, час та температура незмінні;
- знову подвійне промивання в тих же умовах;
- просушування за допомогою центрифуги.

А вже перед напиленням плівок з підкладок був видалений шар окису, утворений на поверхні кремнію, шляхом занурення в розчин плавикової кислоти ($\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:10$). Для очищення скляних підкладок був застосований етиловий спирт.

Осаджування експериментальних кремнієвих плівок відбувалось за допомогою методу іонно-променевого розпилення монокристалічної мішені у суміші водню та аргону при залишковому тиску в камері $5 \cdot 10^{-6}$ мм. рт. ст. у вигляді НІТ-структури, а для скляних підкладок була вибрана р-і-п-структура.

Для зменшення кількості дефектів на межі поділу підкладки з плівкою та підвищення струму короткого замикання фотоелектричного елемента необхідно було використати тонку плівку кремнію в якості буферного шару гетероструктури сонячного елемента. Також це дозволило лише на двох активних шарах (рис. 4.1) отримати показники ефективності порівнянні з багатошаровими каскадними структурами на склі.

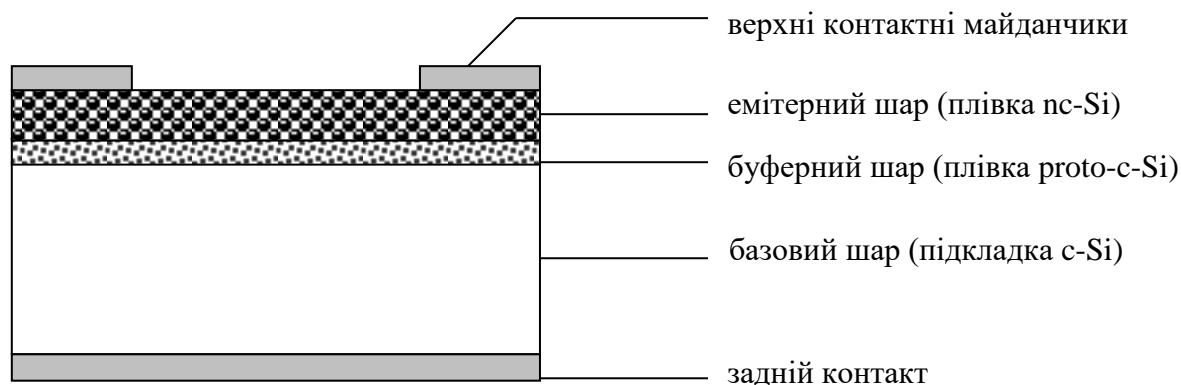


Рис. 4.1. Сонячний елемент із нанокремнію з НІТ-структурою

Для формування на скляних підкладках, вкритих прозорим оксидом з провідністю фоточутливої структури р-і-п, яка є прозорою і надає широкі можливості інтеграції таких сонячних елементів в архітектурні ансамблі й техніку потрібне послідовне нанесення на ці підкладки кремнієвих плівок з р- та n-типом провідності (рис. 4.2).

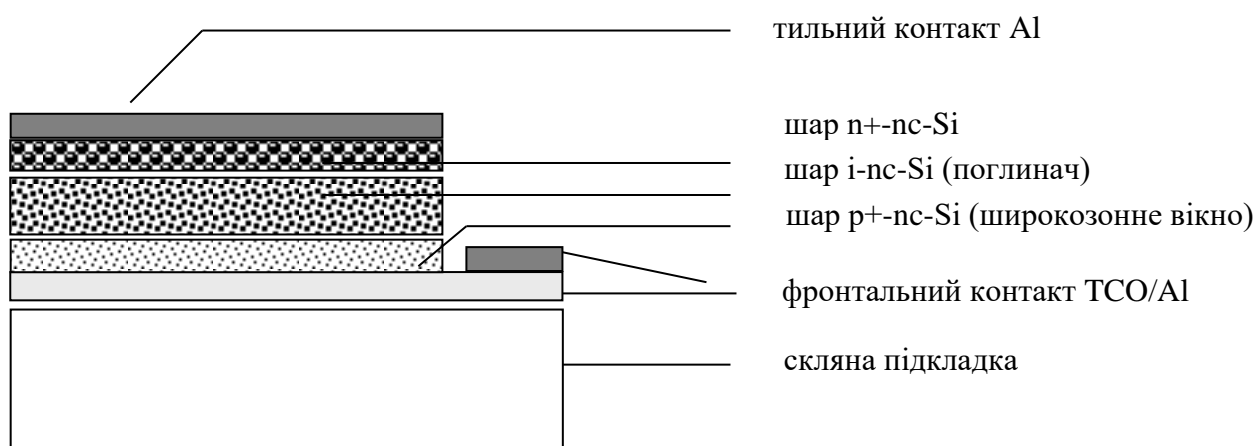


Рис. 4.2 СЕ на основі нанокремнію nc-Si з р-і-п-структурою

Перед виготовленням НІТ-структур підкладки до нанесення шарів були остаточно очищені у вакуумній камері за наступних умов: атмосфера аргону з додаванням 12% водню, тиск у камері $5 \cdot 10^{-4}$ мм. рт. ст., струм джерела 100 мА при напрузі 4 кВ, тривалість 3 хв, один прохід променя під кутом падіння 30° .

Для нанесення іонним променем кремнієвих плівок власного типу провідності була використана мішень КДБ-10, а для електронного типу – КЕС-0.03. Спочатку

тиск становив $8 \cdot 10^{-6}$ мм. рт. ст., а робочий був рівний $4 \cdot 10^{-4}$ мм. рт. ст. Нанесення відбувалось за напруги зміщення 80 – 90 В, струму джерела 90 мА та його напруги 5.5 кВ. Верхній шар був нанесений за температури 200 °С протягом 10 хвилин.

Остаточне очищення експериментальної підкладки скло/SnO:F у вакуумній камері електронним променем за густини струму 0.2 мА/см^2 та напруги 2 кВ для видалення органічних та інших забруднень поверхні було проведено й перед нанесенням р-і-n-структур. Для отримання підкладок був використаний так піросол-метод для скляної поверхні, тобто утворилося т. зв. К-скло. Були взяті підкладки скло/ІТО-10 та скло/ІТО-100 виробництва Samsung. Мішені КЕС-0.03, КДБ-0.023 та КДБ-10 були використані для отримання n^+ -, p^+ - та і-шарів, температура під час нанесення всіх шарів була сталою та становила 145 °С. Технологічними параметрами очищення були тиск $8 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст. і час 5 хв; нанесення p^+ -шару товщиною 100 нм відбувалось протягом 10 хв при напрузі 5 кВ та струмі 100 мА за умов тиску $3 - 4 \cdot 10^{-3}$ Па; нанесення і-шару завтовшки 300 нм тривало 25 – 30 хв при тому ж тиску та енергетичних параметрах джерела в робочій суміші $\text{Ar} + \text{SiH}_4$ (4%); перед утворенням n^+ -шару підкладки були очищені через необхідність зміни мішені та, відповідно, відкриття вакуумної камери при струмі 0.2 мА/см^2 та напрузі 2 кВ, а саме нанесення шару товщиною 100 нм відбувалось протягом 10 – 12 хвилин при напрузі 5 кВ та струмі 100 мА за умов тиску $4 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст.; подальша металізація проводилася протягом 15 хв методом магнетронного розпилення алюмінію через маски за напруги 400 В, струму 3 А та температури 150 °С, отримана товщина шару становила 1.2 – 1.5 мкм.

4.2 Дослідження виготовлених зразків

Дослідження вольт-амперних характеристик НІТ-структур здійснювалося за типових умов: спектр випромінювання АМ 1.5, густина потоку світла 1000 Вт/м^2 та кімнатної температури. Електрична схема для отримання навантажувальної ВАХ наведена на рис. 4.3.

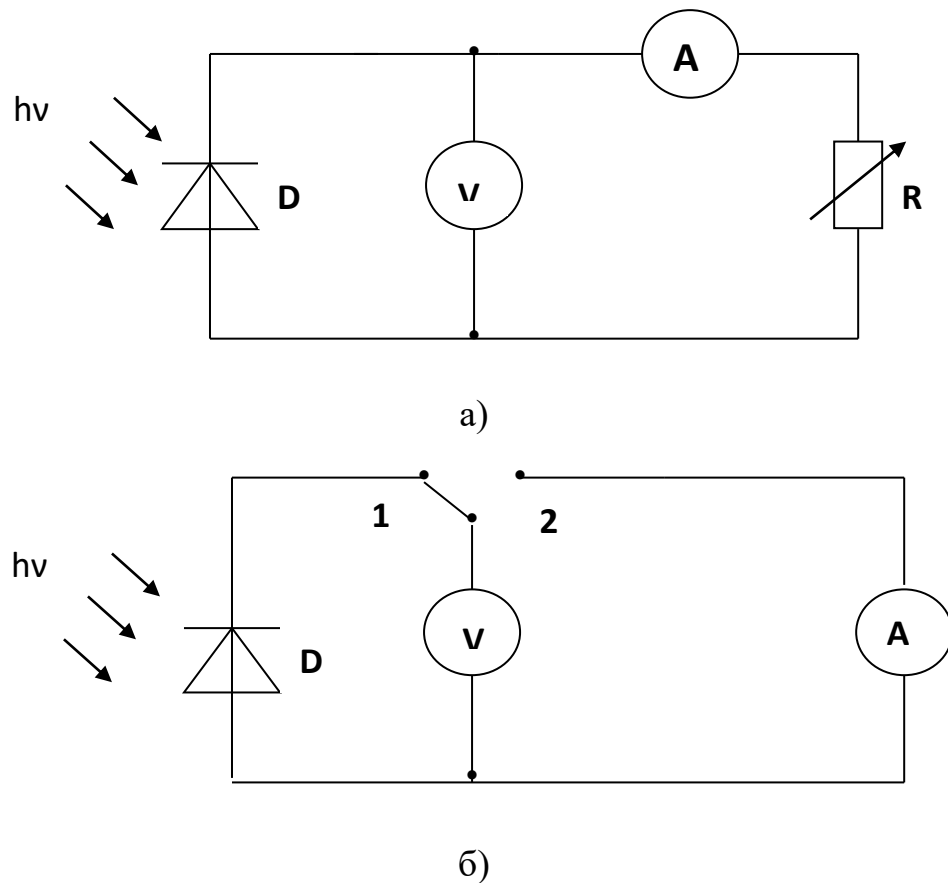


Рис. 4.3. Електрична схема для отримання основних енергетичних параметрів фотоелектричних перетворювачів: а) навантажувальної ВАХ; б) струму короткого замикання та фото-ЕРС

На схемі позначено:

D – досліджуваний зразок (фотодіод в вентильному режимі);

A – амперметр (В7-35);

V – вольтметр (В7-35);

R – магазин опорів;

$h\nu$ – імітатор сонячного випромінювання (дві лампи типу КГ 220-500, що знаходяться на відстані 150 ± 10 мм одна від одної).

Цифровий вимірювальний прилад В7-35 має похибку вимірювання струму $\pm 0.4\%$, напруги холостого ходу $\pm 0.2\%$, а освітленість контролювалась люксометром, що мав похибку $\pm 10\%$.

Загальний вигляд навантажувальних ВАХ сонячних елементів, виготовлених за НІТ-технологією, представлено на рис. 4.4.

У трьох досліджених зразків, які є найбільш вдалим, навантажувальні характеристики не відрізняються значною мірою, тому наведена лише одна, а всі відмінності будуть враховані в табл. 4.1. Всі зразки мали розміри 32 x 32 мм,

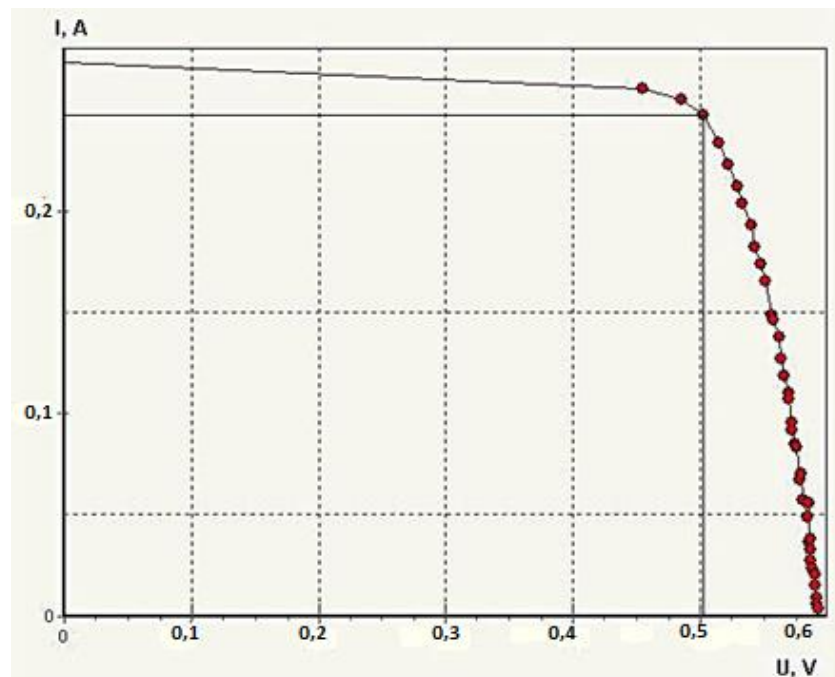


Рис. 4.4. Навантажувальна ВАХ НІТ-структури

За цією характеристикою може бути розрахований коефіцієнт заповнення (або fill factor) FF, що дорівнює максимальному відношенню площі прямокутника, вписаного у ВАХ, до всієї площі, яка обмежена нею.

Табл. 4.1. Розраховані фотоелектричні параметри НІТ-структур

№ зразка	U_{xx} , В	$I_{kз}$, мкА	J , мА/см ²	FF, %	ККД, %
1	0.608	260	29.7	77.17	9.7
2	0.615	280	29.1	75.45	10.5
3	0.621	320	31.2	79.51	11.1

Висновки. В роботі були показані тонкоплівкові кремнієві сонячні елементи, виконані за НІТ-структурою, що мають доволі непогані енергетичні параметри. Цим самим доведена доцільність та перспективність використання тонких плівок для формування фотоелектричних перетворювачів енергії. При оптимізації СЕ, наприклад, використанні прозорих електродів, текстурованої підкладки або просвітлюючого покриття гарантоване збільшення ефективності таких пристроїв.

5. РОЗРОБКА СТАРТАП-ПРОЕКТУ

5.1 Опис ідеї проекту

Табл. 5.1. Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Вбудовані у жалюзі тонкоплівкові сонячні елементи, котрі керуються зі смартфона та самі підлаштовують кут нахилу для досягнення найкращої ефективності; інвертор, який перетворює постійний струм на змінний, можлива установка додаткових акумуляторів для накопичення енергії вдень та витрати вночі	1. Домашнє використання – застосування в будинках, де не передбачене встановлення сонячних елементів на дахах	Оптимізація споживання електроенергії, зменшення витрат на електроенергію вдень, коли вона дорожча, накопичення електроенергії в акумуляторах, можливість користування електроприладами за відсутності живлення у центральній мережі
	2. Офісне використання – якщо нема можливості вбудувати тонкоплівкові СЕ у скляні фасади або поставити на дах	Зменшення споживання електроенергії з мережі в офісі вдень, створення резерву електроенергії для запобігання втраті даних та незручностей при зникненні електроенергії в центральній мережі

Табл. 5.2. Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/п	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів		W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
		Мій проект	SolarGaps			
1.	Генерація в день	> 5 кВт	< 4 кВт			+
2.	Ціна	\$450/м ²	\$450/м ²		+	
3.	Накопичення енергії	+	-			+
4.	Робота як жалюзі	+	+		+	

5.2 Технологічний аудит ідеї проекту

Табл. 5.3. Технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
		Технологія 1 (технологія виготовлення товару, надання послуги)	Чи вони наявні, або ж необхідно їх розробити/добробити?	Чи вони доступні авторам проекту?
1.	Генерація е/е	Звичайна	Наявні, можна покращити	Так
2.	Накопичення енергії	Додаткові батареї різної ємності	Наявні	Так
3.	Двигун для роботи як жалюзі та підлаштування для кращого поглинання сонячного світла	Звичайна	Наявні	Так
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: всі компоненти доступні для використання, є можливість подальшого покращення характеристик сонячних елементів, що використані в проекті, або встановлення нових батарея більшої ємності/щільності, ширина від 0.75 до 3м				

5.3 Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Табл. 5.4. Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1.	Кількість головних гравців, од	1-2
2.	Загальний обсяг продаж, грн/ум. од	>100 тис. ум. од.
3.	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4.	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Наявність потрібних технологій
5.	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Потребує
6.	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	20

Табл. 5.5. Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1.	Потреба у нестандартному рішенні для генерації електроенергії	Мешканці нових будинків або робітники в офісах	Накопичення вдень і споживання ввечері/вночі (для дому) або денна економія на електроенергії	Надійність, працездатність протягом терміну служби, низький коефіцієнт деградації

Табл. 5.6. Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Зниження купівельної спроможності	Споживачі не зможуть купити продукт	Наявність на ринку декількох версій продукту з різними характеристиками
2.	Конкуренція	Демпінг цін іншими виробниками	Створення нових версій продукту з додатковими функціями для охоплення більшої аудиторії або покращення характеристик існуючого

Табл. 5.7. Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Надмірний попит	Нестача продукту через дуже велике бажання покупців отримати товар	Збільшення випуску продукту шляхом залучення нових виробничих потужностей

Табл. 5.8. Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Вказати тип конкуренції олігополія	На ринку присутня дуже мала кількість фірм	Вивід на ринок продукту, який є ефективнішим та більш універсальним і різноманітним
2. За рівнем конкурентної боротьби міжнаціональний	Конкуренція не обмежена кордонами однієї країни	Ведучи конкуренцію на міжнаціональному рівні, потрібно враховувати тенденції на ринках різних країн
3. За галузевою ознакою внутрішньогалузева	Конкуренція проявляється в виготовленні товарів за схожими технологіями, у когось більш простими, без значних інвестицій, у когось більш технологічними	Пошук конкретних конкурентних переваг, що дозволять займати стійкі конкурентні позиції на даному ринку
4. Конкуренція за видами товарів: товарно-видова	Конкуренція зі схожим товаром	Представлення продукту, який би найбільше задовольнив споживача
5. За характером конкурентних переваг - цінова / нецінова	Нецінова: Споживач дивиться на якість, характеристики та зовнішній вигляд Цінова: Для багатьох ціна є головним фактором	Головна перевага в характеристиках такого продукту, ціна співставна, але можливостей більше
6. За інтенсивністю	Конкуренція, за якої компанії	Потрібно

- марочна	пропонують схожий продукт за схожими цінами	показати максимальну унікальність та незамінність продукту
-----------	---	--

Табл. 5.9. Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари-замінники
Складові аналізу	SolarGaps	Бар'єри входу на ринок є порівняно незначними.	Існує залежність від постачальників.	Попит на товар напряму залежить від купівельної спроможності населення.	Є одна альтернатива, але не повна
Висновки :	Лише один конкурент, товар якого має гірші можливості.	Вартість організації бізнесу досягає 100 тис. дол. Обов'язковою є сертифікація продукції.	Від постачальників залежить як якість, так і обсяги виробництва, так і ціна кінцевого продукту	Попит залежить від купівельної спроможності, сезонні коливання не виражені яскраво	Можна знайти альтернативу, але сукупність характеристик буде гіршою

Табл. 5.10. Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1.	Ціна	В такій ціновій ніші споживач менше орієнтується на ціну, а більше на якість товару або сукупність його характеристик; ціни співставні
2.	Якість	Суворий контроль за компонентами та відповідність вимогам
3.	Система розробки і впровадження нововведень	Можливість якнайшвидшого пропонування клієнтам нових технологій

Табл. 5.11 Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту

№	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів-конкурентів у порівнянні з нашим проектом						
			-3	-2	-1	0	1	2	3
1.	Ціна	15				+			
2	Якість	18						+	
3	Нововведення	13						+	
4	Швидкість виробництва	8			+				

Табл. 5.12. SWOT-аналіз стартап-проекту

Сильні сторони: сукупність функцій, яких немає у конкурентів, універсальність, гарантія якості	Слабкі сторони: більш повільне постачання клієнтам внаслідок більшої кількості перевірок
Можливості: ймовірність збільшення обсягів реалізації товару	Загрози: можливість підвищення цін на комплектуючі.

Табл. 5.13. Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1.	Пошук альтернативних технологій та/або шляхів зниження вартості	60%	1 рік
2.	Зацікавити клієнта за допомогою акції та/або знижок при замовленні обладнання всього офісу/квартири/поверху	80%	6 місяців

Обраний варіант 2.

5.4 Розроблення ринкової стратегії проекту

Табл. 5.14. Вибір цільових груп потенційних споживачів

№	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1.	Будинки	Готові	Середній	Низька	Складна
2.	Офіси	Готові	Високий	Низька	Складна
Які цільові групи обрано: обидві представляють з себе зацікавлену аудиторію, і, виходячи з цього, обидві є потенційними клієнтами					

Табл. 5.15. Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку*
1.	Розробка різних за функціональністю версій	Задоволення якомога більшого сегменту	Головна конкурентоспроможна пропозиція полягає в	Стратегія диференціації

		ринку, врахування побажань та відгуків клієнтів	унікальній сукупності якостей	
--	--	---	----------------------------------	--

Табл. 5.16. Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку?	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки*
1.	Номінально ні, категорія не нова, але конкурент лише один і його товар менш універсальний	40%/60%	Основні характеристики схожі для всіх товарів даної категорії	Стратегія заняття конкурентної ніші

Табл. 5.17. Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартап- проекту	Вибір асоціацій, які мають сформулювати комплексну позицію власного проекту (три ключових)
1.	Дотримання заявлених параметрів	Знаходження постачальників максимально якісних компонентів	Товар має чіткі характеристики та відповідає усім вимогам	Товар вартий своїх грошей, якість гарантовано, універсальність застосування
2.	Надійність та термін служби	Довготривале тестування, збір фідбеку від клієнтів	Впродовж довгого періоду товар зберігає свої якості в максимальному обсязі, залишається працездатним при встановленні ззовні	

5.5 Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Табл. 5.18. Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1.	Ефективність, стійкість до зовнішніх чинників, довговічність	Наявність цих параметрів в одному пристрої	Створення резерву енергії за допомогою акумулятора, більший коефіцієнт корисної дії, різноманіття розмірів, можливість виготовлення під замовлення з врахуванням побажань/потреб клієнта

Табл. 5.19. Опис трьох рівнів моделі товару

Рівні товару	Сутність та складові		
I. Товар за задумом	Жалюзі з вбудованими СЕ		
II. Товар у	Властивості/характеристики	М/Нм	Вр/Тх /Тл/Е/Ор

реальному виконанні	1. Надійність та термін служби		
	2. Функціональність		
	3. Безпека		
	Якість: відповідає стандартам		
	Пакування в коробках, обернутих транспортувальною плівкою, сам товар в коробці у спеціальній формі, що не дає йому пошкодитись при транспортуванні		
	Марка: SunCatcher		
III. Товар із підкріпленням	До продажу: діють спеціальні пропозиції, які дозволяють придбати товар зі знижкою або кілька одиниць товару разом за меншою вартістю, гарантія		
	Після продажу: можливість модернізації		
За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: комплексне поєднання властивостей та характеристик			

Табл. 5.20. Визначення меж встановлення ціни

№ п/п	Рівень цін на товари-замінники	Рівень цін на товари-аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
1.	-	\$450/м ²	\$800+	\$400...600

Табл. 5.21. Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
1.	Дізнаються про товар або через знайомих/інтернет (80%) безпосередньо за рекомендацією чи під час вибору з товарів цієї категорії або бачать в магазинах (20%)	Динамічна зміна кількості збуту, обслуговування клієнтів, консультація та рекомендації	Інтернет-магазин, декілька точок в містах, де можна побачити товар	Збут через інтернет

Табл. 5.22. Концепція маркетингових комунікацій

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
1.	Офіси або ті, хто хоче зекономити е/е вдома	Інтернет, соцмережі	Якість, довговічність, універсальність	Залученні покупців, нові ринки збуту	Green energy, економія, енергонезалежність

ВИСНОВКИ

В даній роботі було оглянуто новітні тенденції та перспективи альтернативної енергетики, а особливо генерації сонячної енергії, які, є, фактично, безмежними. Описано основні методи осадження тонких плівок, їх технологічні особливості та процес перебігу реакцій, переваги та недоліки.

За допомогою НІТ-структури та іонно-променевого розпилення, перевагами якого є можливість розпилення різноманітних матеріалів при утворенні багат шарових структур, можливість очищування поверхні підкладки безпосередньо перед процесом осадження, велика щільність плівок, висока енергія часток, що спричиняє гарну адгезію плівки з підкладкою, можливість отримання плівок різної структури за допомогою зміни технологічних режимів їх осадження та асистування іонним променем були одержані зразки кремнієвих тонкоплівкових фотоелектричних перетворювачів з ефективністю від 9 до 11%, які можна використовувати на практиці за умови декількох доробок.

В даний момент подальше збільшення кількості та ефективності сонячних елементів та автономних енергоустановок на їх основі безсумнівне. Дедалі більше країн відкривають державні програми субсидування та поширення сонячних елементів, вкладаючи чималі кошти в розробку. В наступні роки домінуюче положення за кількістю нових встановлених сонячних елементів займуть країни Азії, які вже сьогодні випередили Європу та Америку за кількістю впроваджень даної технології.

Сучасні тенденції розвитку фотовольтаїки показують, що широке впровадження сонячної енергетики пов'язано не лише з покращенням розробок та винайденням нових технологій та методів, а в першу чергу з економічною доцільністю та вартістю енергії, яка незабаром стане нижчою за традиційні викопні носії або атомну енергетику. Тому активне використання безкоштовної енергії Сонця, яка у величезних кількостях сьогодні надходить до нас – це завдання вже не майбутнього, а сьогодення.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Де Роза А. Возобновляемые источники энергии. Физико-технические основы: Учебн. пособие / Пер. с англ. Долгопрудный: Изд. дом «Интеллект»; М.: Изд. дом МЭИ, 2010. 704 с.
2. <http://www.simplifiedbiz.com/allen/ru/>
3. Клименко В. В., Терешин А. Г., Микушина О. В. Мировая энергетика и климат планеты в XXI веке в контексте исторических тенденций // Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 6. С. 11–17.
4. Клименко В. В., Терешин А. Г. Мировая энергетика и климат планеты в XXI веке // История и современность. 2008. № 2. С. 87–94.
5. Андреев В. М. Фотоэлектрическое преобразование солнечной энергии // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 7. С. 93–98.
6. Рязанов К. В. Перспективы развития солнечной энергетики // КАБЕЛЬ–news. 2009. № 12–1. С. 81–85.
7. [Интернет-ресурс] – Режим доступа: www.theguardian.com/environment/2011/sep/12/how-china-dominates-solar-power
8. 2018 Snapshot of Global Photovoltaic Markets // International Energy Agency. 2018. Report IEA PVPS T1-33:2018.
9. IRENA (2019), Renewable Power Generation Costs in 2018, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.
10. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl1037787>
11. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024811005964>
12. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024813001876>
13. <https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4966996>
14. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927024816302070>
15. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092702481730332X>
16. Mukti R., Hossain R., Islam A., Mekhilef S., Horan B. Increased Absorption with Al Nanoparticle at Front Surface of Thin Film Silicon Solar Cell // Energies 2019, 12, 2602.

17. Bhattacharya, S., John, S. Beyond 30% Conversion Efficiency in Silicon Solar Cells: A Numerical Demonstration. *Sci Rep* 9, 12482 (2019).
18. Коваль В. М., Шмирева О. М. Нанокристалічний кремній з керованими напівпровідниковими властивостями // Наукові вісті НТУУ “КПІ”. – 2005. – №4. – С. 14 – 28.
19. Свечников С. В., Каганович Э. Б. Фотолюминесценция Si-композитных пленок // Материалы Международного симпозиума “Тонкие пленки в электронике”, том 1. – Киев: Наукова думка, – 1995. – С. 17–119.
20. Ciach R., Motgiel J., Manoilo E.G. Silicon based multilayer structures prepared by pulsed laser deposition // *Thin Solid Films*. – 1998. – Vol.318. – P.154 – 157.
21. Patrone L., Nelson D., Safarov V.I. Photoluminescence of silicon nanoclusters with reduced size deposition produced by laser ablation // *J. Appl. Phys.* – 2000. – Vol. 87, № 8. – P. 3829 – 3837.
22. Kim J.-H., Jeon K.-A., Choi J.-B., Lee S.-Y. Laser wavelength and partial pressure effects on the formation of nanocrystalline Si // *Materials Science and engineering, B.* – 2003. – Vol. 101. – P. 146 – 149.
23. Kim J.-H., Jeon K.-A., Kim G.-H., Lee S.-Y. Optical properties of silicon nanocrystalline thin films grown by pulsed laser deposition // *Optical Materials*. – 2005. – Vol. 27, №5. – P. 991 – 994.
24. Laser wavelength effect on the light emission properties of nanocrystalline Si on Si substrate fabricated by pulsed laser deposition / J.-H. Kim, K.-A. Jeon, E.-S. Shim [and others] // *Materials Science and Engineering, B.* – 2002. – Vol. 89. – P. 70 – 72.
25. Данилин Б. С., Сырчин В. К. Магнетронные распылительные системы. – М.: Радио и связь, 1982. – 72 с.
26. Zhao Z. X., Cui R. Q., Meng F. Y., Zhou Z. B., Yu H. C. Nanocrystalline silicon thin films deposited by high-frequency sputtering at low temperature // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2005. – Vol. 86. – P. 135 – 144.
27. Goncalves C., Charvet S., Zeinert A., Clin M., Zellama K. Nanocrystalline silicon thin films prepared by radiofrequency magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. – 2002. – Vol. 403 – 404. – P. 91 – 96.

28. Characterization of the density of states of polymorphous silicon films produced at 13,56 and 27,12 MHz using CPM and SCLC techniques / L. Raniero, L. Pereira, Z. Shibin [and others] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2004. – Vol. 338 – 340. – P. 206 – 210.
29. Role of the rf frequency on the structure and composition of polymorphous silicon films / H. Aguas, L. Raniero, L. Pereira [and others] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2004. – Vol. 338 – 340. – P. 183 – 187.
30. Suendo V. The effects of RF plasma excitation frequency and doping gas on the deposition of polymorphous silicon thin films / V. Suendo, A. V. Kharchenko, P. Roca i Cabarrocas // *Thin Solid Films*. – 2004. – Vol. 451 – 452. – P. 259 – 263.
31. Oda S. NeoSilicon materials and silicon nanodevices / S. Oda // *Materials Science and Engineering, B*. – 2003. – Vol. 101. – P. 19 – 23.
32. Певцов А. Б. Пленки нанокристаллического кремния, полученные методом микроволнового плазмохимического газофазного осаждения в условиях импульсной модуляции мощности разряда / А. Б. Певцов, А. Н. Феокистов // *Письма в ЖТФ*. – 2002. – Т. 28, №7. – С. 89 – 94.
33. Teng L. H. Thin film transistors on nanocrystalline silicon directly deposited by a microwave plasma CVD / L. H. Teng, W. A. Anderson // *Solid-State Electronics*. – 2004. – Vol. 48. – P. 309 – 314.
34. Shim J.-H. Nanostructural features on nc-Si:H thin films prepared by PECVD / J. -H. Shim, I. Seongil, N.-H. Cho // *Applied Surface Science*. – 2004. – Vol. 234. – P. 268 – 273.
35. Direct transition at the fundamental gap in light-emitting nanocrystalline Si thin films / T. Toyama, Y. Kotani, A. Shimode [and others] // *Applied Physics Letters*. – 1999. – Vol. 74, №22. – P. 3323 – 3325.
36. Fundamental gap of luminescent nanocrystalline silicon thin film / T. Toyama, Y. Kotani, A. Shimode [and others] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2000. – Vol. 266 – 269. – P. 563 – 597.
37. Shirai H. Role of chlorine in the nanocrystalline silicon film formation by rf plasma-enhanced chemical vapor deposition of chlorinated materials / H. Shirai // *Thin Solid Films*. – 2004. – Vol. 457. – P. 90 – 96.

38. Zhang X. Microstructure and conductivity of large area nanocrystalline silicon films grown by specially designed thermal-assisted chemical vapor deposition / X. Zhang, G. Han // *Thin Solid Films*. – 2002. – Vol. 415. – P. 5 – 9.
39. Проводимость тонких нанокристаллических пленок кремния / В. Г. Голубев, Л. Е. Морозова, А. Б. Певцов [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 1999. – Т. 33, №1. – С. 75 – 77.
40. Wang K. AC electrical properties of nanocrystalline silicon thin films / K. Wang, H. Chen, W. Z. Shen // *Physica, B*. – 2003. – Vol. 336. – P. 369 – 378.
41. Голикова О. А. Влияние нанокристаллических включений на фоточувствительность пленок аморфного гидрированного кремния / О. А. Голикова, М. М. Казанин // *Физика и техника полупроводников*. – 2000. – Т. 34, №6. – С. 762 – 765.
42. Структурные особенности и свойства пленок a-Si:H, полученных методом циклического осаждения / В. П. Афанасьев, А. С. Гудовских, О. И. Коньков [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2000. – Т. 34, №4. – С. 492 – 495.
43. The diphasic nc-Si/a-Si:H thin film with improved medium-range order / S. Zhang, X. Liao, Y. Xu [and others] // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2004. – Vol. 338 – 340. – P. 188 – 191.
44. Наноструктурированные пленки a-Si:H, полученные методом разложения силана в магнетронной камере / О. А. Голикова, М. М. Казанин, А. Н. Кузнецов [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2000. – Т. 34, №9. – С. 1125 – 1129.
45. Effects of ions and electrons in electron-beam-excited plasma assisted CVD on nanocrystalline silicon film properties / Y. Ohshita, K. Yamaguchi, H. Motegi [and others] // *Journal of Crystal Growth*. – 2002. – Vol. 237 – 239. – P. 1394 – 1398.
46. Nanocrystalline silicon from hot-wire deposition – a photovoltaic material? / K. Bruhne, M. B. Schubert, C. Kohler [and others] // *Thin Solid Films*. – 2001. – Vol. 395. – P. 163 – 168.
47. Получение нанокристаллических пленок кремния на подложках из полиимида с применением импульсного воздействия излучения эксимерного лазера / М. Д.

Ефремов, В. А. Володин, Л. И. Федина [и др.] // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, №13. – С. 89 – 94.

48. Голикова О. А. Фотопроводимость пленок наноструктурированного гидрированного кремния / О. А. Голикова // Физика и техника полупроводников. – 2002. – Т. 36, №6. – С. 730 – 733.

49. Melskens J. Analysis of hydrogenated amorphous silicon thin films and solar cells by means of Fourier Transform Photocurrent Spectroscopy/ J. Melskens, G. Van Elzaker, Y. Li, M. Zeman // Thin Solid films. – 2008. – Vol. 516. – P. 6877–6881.

50. Казанский А.Г. Влияние термического отжига на оптические и фотоэлектрические свойства пленок микрокристаллического гидрированного кремния / А.Г. Казанский, Х. Мелл, П.А. Форш // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т.37, №2. – С. 235–237.

51. Shui-Yang Lien. Effect of RF power pressure on performance of HF-PECVD silicon thin-film solar cells / Shui-Yang Lien, Chao-Chun Wang, Chau – Te Shen, Yu-Chih Ou, Yun-Shao Cho, Ko-Wei Weng // Thin Solid Films. – 2010. – Vol. 518. – P. 7233–7235.

52. Melskens J. Analysis of hydrogenated amorphous silicon thin films and solar cells by means of Fourier Transform Photocurrent Spectroscopy/ J. Melskens, G. Van Elzaker, Y. Li, M. Zeman // Thin Solid films. – 2008. – Vol. 516. – P. 6877–6881.

53. Hüpkens J. Surface textured MF – sputtered ZnO films for microcrystalline silicon-based thin-film solar cells / J. Hüpkens, B. Rech, O. Kluth, T. Repmann, B. Zwaygardt, J. Müller, R. Drese, M. Wuttig // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2006. – Vol. 90. – P. 3054–3060.

54. Kuang-Chieh Lai. Characterization of ZnO:Ga transparent contact electrodes for microcrystalline silicon thin film solar cells// Kuang-Chieh Lai, Chien-Chih Liu, Chun-hsiung Lu, Chih-Hung Yeh, Mau-Phon Houng / Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2010. – Vol. 94. – P. 397–401.

55. Stiebig H. Thin-film silicon solar cells with grating- couplers – An experimental and numerical study / H. Stiebig, C. Haase, C. Zahren, B. Rech, N. Senoussaoi // Journal of Non- Crystalline Solids. – 2006. – Vol. 352. – P. 1949–1952.

56. Shah A. Microcrystalline silicon and ‘micromorph’ tandem solar cells / Arvind Shah, J. Meier, E. Vallat-Sauvain, C. Droz, U. Kroll, N. Wyrsh, J. Guillet, U. Graf // *Thin Solid Films*. – 2002. – Vol. 403-404. – P. 179–187.
57. Stiebig H. Thin-film silicon solar cells with grating- couplers – An experimental and numerical study / H. Stiebig, C. Haase, C. Zahren, B. Rech, N. Senoussaoi // *Journal of Non- Crystalline Solids*. – 2006. – Vol. 352. – P. 1949–1952.
58. Lord K., Yan B., Yang J. Light-induced increase in the open-circuit voltage of thin-film heterogeneous silicon solar cells // *Applied Physics Letters*. – 2001. – Vol. 79, №23. – P. 3800 – 3802.
59. Ito M., Koch C. Silicon thin film solar cells deposited under 800C // *Thin Solid Films*. – 2001. – Vol. 383. – P. 129–131.
60. Du W., Liao X., Cao X. Light-induced changes in hydrogenated amorphous silicon solar cells deposited at the edge of crystallinity // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – Vol. 354. – P. 2155 – 2159.
61. Lim K. S., Kwak J. H., Kwon S. W. Highly and rapidly stabilized protocrystalline silicon multilayer solar cells // *Materials Research Society Symposium Proceedings*, March 28 – April 1. – San Francisco, CA (USA), 2005. – Vol. 862. – P. 1.
62. Kwak J., Kwon S., Park S. Highly and quickly stabilized p-i-n/p-i-n-type protocrystalline silicon multilayer tandem solar cells // *Solar Energy Materials & Solar Cells*. – 2008. – Vol. 92. – P. 1067 – 1070.
63. Yang J., Yan B., Guha S. Amorphous and nanocrystalline silicon-based multi-junction solar cells // *Thin Solid Films*. – 2005. – Vol. 487. – P. 162 – 169.
64. Yue G., Yan B., Teplin C. Optimization and characterization of i/p buffer layer in hydrogenated nanocrystalline silicon solar cells // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – Vol. 354. – P. 2440 – 2444.
65. Filonovich S. A., Alpium P., Rebouta L. Hydrogenated amorphous and nanocrystalline silicon solar cells deposited by HWCVD and RF-RECVD on plastic substrates at 1500 C // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – Vol. 354. – P. 2376 – 2380.

66. Електронний підручник Основи наноелектроніки: у 2 кн. Кн.2 «Матеріали і наноелектронні технології : Підручник / Якименко Ю. І., Заячук Д. М., Співак В. М., Орлов А. Т., Богдан О. В., Коваль В. М. К: НТУУ «КПІ», 2016. - 400 с.: іл.
67. Dalal V. L. Alternative designs for nanocrystalline silicon solar cells // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. – Vol. 354. – P. 2403 – 2406.